VISKOSITÄT BINÄRER FLÜSSIGKEITSGEMISCHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

VORGELEGT VON

RICHARD KASSEL

AUS WIEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

MIT 12 TAFELN.

AUSZUG WIRD IN DER ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK. CHEMIE ERSCHEINEN.

WIEN.

IM SELBSTVERLAGE DES VERFASSERS.

1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Le Blanc und Beckmann.

Leipzig, den 29. April 1910.

Der Prokanzellar:

K. Rohn.

Buchdruckerei Carl Gerold's Sohn, Wien, VIII. Hamerlingplatz 10.

Meinen guten Eltern

in

Liebe und Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0132

I. Einleitung.

Die Kurven der verschiedensten physikalischen Eigenschaften nach der Zusammensetzung binärer Lösungen lassen, wie es scheint, ebenso viele und mehr Deutungen zu: denn, wollten wir sie analog deuten, wir kämen zurzeit nicht aus den Widersprüchen heraus, da uns bei jenen Eigenschaften, die wir messen, die Form der Funktionen nicht bekannt ist, die als die primären uns Aufschlüsse über die Beschaffenheit des untersuchten Stoffes nach anderen Richtungen hin, einfache Beziehungen zu anderen Funktionen anderer meßbarer Eigenschaften gäben. Zunächst ist uns die chemische Beschaffenheit des untersuchten Stoffes unbekannt: ob der »reine« Stoff aus Molekeln gleicher oder verschiedener Größe zu denken sei, bezw. welches Gleichgewicht zwischen den Molekelgattungen herrsche; wie dieses Gleichgewicht durch Temperaturänderung, wie es durch Zusatz eines fremden Stoffes verschoben werde; ob ein solcher fremder Stoff das Lösungsmittel nur durch seine bloße Anwesenheit chemisch beeinflusse oder ob sich chemische Verbindungen, seien es auch nur »molekulare«, bilden, das alles wissen wir nicht. Und, wüßten wir es, ließen sich doch erst dann Schlüsse ziehen, wenn die verschiedenen Eigenschaften unter vergleichbaren Bedingungen gemessen sind, vor allem bei gleicher Temperatur. Nun wird die Dampfdruckkurve zumeist dynamisch und bei Atmosphärendruck — als Siedepunktskurve — bestimmt, also im allgemeinen bei anderer Temperatur als die Kurve der Erstarrungspunkte und bei anderem Druck als die Kompressibilitätskurve. Und dann darf man sich die binären Mischungen aussuchen, deren Viskositäts-, Kapillaritäts-, Dielektrizitätskurven vergleichbare Typen ergeben. Ich habe in der Literatur 35 binäre Kombinationen gefunden, von denen mehr als nur eine der genannten Eigenschaften gemessen ist: nur bei vieren konnte ich ausgezeichnete Punkte verschiedener Kurven in ähnlicher Lage finden und

von diesen sind zwei sehr wenig vertrauenerweckend. Schwefelsäure-Wasser hat nämlich nach Dunstan und Wilson (21.)[1]) neben einem beträchtlicheren Viskositätsmaximum auch ein kleines Minimum bei wenigen Prozent Wasser. Roscoë fand (134.) ein Dampfdruckminimum bei 2% Wasser. In eben dieser Arbeit finden wir ein Siedepunktsmaximum für Salpetersäure-Wasser, das noch dazu mit dem Druck seine Lage verändert, bei etwa zwei Molen Säure auf ein Mol Wasser: Küster und Kremann finden (47.) an ähnlicher Stelle ein Viskositätsmaximum. — Kremann findet (80.) bei Untersuchung der Erstarrungspunktkurve Anilin—m-Kresol ein Maximum bei äquimolarer Mischung und, gemeinsam mit Ehrlich (46.), an derselben Stelle eine Unstetigkeit der Oberflächenspannung; die Viskosität zeigt hingegen ein Maximum an ganz anderer Stelle. Endlich finden Paternò und Mieli (92.) bei zwei Molen Wasser auf ein Mol Trimethylkarbinol ein Maximum des Erstarrungspunktes und ebendort ein Maximum der Viskosität.

Was nun die einzelnen Eigenschaften betrifft, so ist theoretisch wohl am besten die Kurve der Erstarrungspunkte begründet: die Theorie der Lösungen, soweit sie jetzt ziemlich allgemein anerkannt ist, führt unmittelbar dazu, ein (beobachtetes oder extrapoliertes) Maximum einer solchen Kurve als Bildung einer Verbindung der beiden Komponenten zu deuten. Hiezu hat weitaus das meiste Material Kremann (76.—85.) geliefert: meist findet er Verbindungen zu gleich vielen Molekeln, manchmal einfache Multipla. Doch erstreckt sich der Umfang seiner Arbeiten nur über ziemlich begrenzte Gruppen chemischer Stoffe. Auch Philip untersuchte mit ähnlichem Erfolg in Gemeinschaft mit Smith einige Kombinationen (93.), doch leider nicht dieselben, deren Dielektrizitätskonstanten er (185.) acht Jahre vorher durchgemessen hatte — von diesen sind die Erstarrungskurven bis auf eine überhaupt nicht zu finden — sondern recht wenig untersuchte Stoffe. Sonst finden sich Maxima des Schmelzpunktes nur noch bei Ssaposchnikow (95.), Menschutkin (87.) und Baud (67.). Letzterer findet bei Wasser-Pyridin zwei Maxima, die sich weder in der von Dunstan und Mitarbeitern (22.) gemessenen Viskositätskurve noch in der von Zawidzki (164.) gemessenen Dampfdruckkurve nachweisen lassen. Auch die übrige Literatur über Erstarrungskurven bringt uns nicht viel Interessantes.

[1]) Die Zahlen in den Klammern weisen auf die Nummern in der Literaturübersicht des Anhangs hin.

Bei den Dampfdruckkurven zeigen sich weit größere Schwierigkeiten, der Definition und der Funktion. Denn nicht nur, daß wir — im praktischen, wenn auch nicht theoretischen Gegensatz zu den Erstarrungskurven — noch die Abhängigkeit der Temperatur vom Druck (oder umgekehrt) hineinbekommen, ohne daß eine Temperatur oder ein Druck vor den anderen in ersichtlichem Zusammenhang mit unserem Problem ausgezeichnet wäre, wir wissen auch nicht, welche von den zweien der drei Variabeln wir konstant zu setzen haben, um die theoretisch einfachere Funktion zu ermitteln, mit anderen Worten: Siedepunkts- oder Dampfdruckkurven? Das meiste Material haben uns geliefert Haywood (118.), Young mit Mitarbeitern (158.—163.) und Zawidzki (164.).

Anders als bei den Kurven der Erstarrungspunkte stoßen wir hier recht selten auf ausgezeichnete Punkte mit wohldefinierter molarer Zusammensetzung. Und wo wir solche antreffen, suchen wir vergebens nach Ähnlichkeiten in Kurven anderer Eigenschaften. Dies sowie der Umstand, daß die Maxima und Minima ihren Ort mit Änderung des Druckes, bezw. der Temperatur, stetig verschieben, führt fast unmittelbar zur Annahme, daß ausgezeichnete Punkte in Dampfdruck- und Siedepunktskurven nicht auf äquimolare Mischungen oder solche einfacher Multipla, somit auch nicht auf eine chemische Verbindung der Komponenten hinweisen, sondern — und dadurch wird die Möglichkeit von Verbindungen natürlich nicht ausgeschlossen — daß wir eine Erklärung in Vorgängen zu suchen haben, die sich — wenigstens innerhalb der Grenzen unserer Sinnenschärfe — stetig ändern. Und hieher gehört vor allem die Annahme einer mit sinkender Temperatur oder steigendem Druck (letzteres nicht notwendig) zunehmenden Komplexität der Flüssigkeitsmolekeln. Wäre diese Komplexität bei der betreffenden Temperatur bekannt, so müßte sich unter der genannten Voraussetzung daraus leicht die Lage des ausgezeichneten Punktes, bezw. aus dieser die Komplexität, wenigstens relativ, bestimmen lassen und die Brücke zur Berechnung anderer Eigenschaften schiene geschlagen. Nun kommt aber leider hinzu, daß die Komplexität einer Flüssigkeit von Art und Menge der zugesetzten abhängt. Daß dies geschieht, ist zweifellos: denn sonst könnte fürs erste in den Lösungen von Essigsäure in Benzol und in Wasser nicht das Molargewicht verschieden sein und sodann könnte nicht aus beiden Lösungen mit steigender Konzentration auf eine und dieselbe reine Essigsäure extrapoliert werden. Man

könnte noch annehmen, in einem oder in beiden der Fälle bildeten sich Verbindungen von Essigsäure mit dem Lösungsmittel und diese verschöben das Bild; doch konnte weder Faucon (70.) in seiner Erstarrungskurve Wasser-Essigsäure noch Dahms (69.) in der Erstarrungskurve Benzol-Essigsäure ein Maximum wahrnehmen. Der einzige gelungene Versuch, Dampfdrucke von Gemischen unter der Annahme eines Gleichgewichtes zu berechnen, rührt von Dolezalek her (114.).

Betrachten wir nun Dampfdruckkurven einer Kombination, aber von verschiedenen Temperaturen, so sehen wir, daß der ausgezeichnete Punkt zwar seine Lage ändert, der Charakter der Kurve aber innerhalb eines weiten Temperaturintervalles erhalten bleibt. Ähnliches gilt für Viskositätskurven, so daß wir, wenn wir auf quantitative Fixierung der ausgezeichneten Punkte verzichten und nur die Kurvencharaktere vergleichen, vom Unterschied zwischen der Temperatur, bei welcher der Dampfdruck, und jener, bei welcher die Viskosität aufgenommen worden ist, absehen können. So können wir hoffen, wenigstens qualitative Anhaltspunkte zu finden. Hinzufügen muß ich noch, daß Maxima und Minima sowohl in der Dampfdruck- als auch in der Viskositätskurve, soweit ich die Literatur kenne, nur bei solchen Kombinationen vorkommen, von denen mindestens eine Komponente Sauerstoff enthält, sei es als Hydroxyl-, Keton-, Oxim- oder Nitrosauerstoff, ferner noch bei Aminen. Freilich erscheinen dann die ausgezeichneten Punkte auch nicht mit Notwendigkeit. In jenen Fällen nun — den einstweilen einzig beachtenswerten, da die anderen, komplizierteren, sich unserer Betrachtung völlig entziehen würden — in jenen Fällen also, in denen bloß eine Komponente Sauerstoff enthält, findet man, wenn die sauerstoffhaltige Komponente ein Alkohol ist, durchwegs Minima oder doch Konvexitäten der Viskosität und Maxima des Dampfdrucks. Ich habe aus der Literatur zur Beleuchtung dieser Verhältnisse folgende kleine Tabelle zusammengestellt:

Kombination	Viskositätskurve	Dampfdruckkurve
Methylalkohol-Benzol		Max. (160.)
-Chloroform		Max. (118., 131.)
-Tetrachlorkohlenstoff		Max. (163.)
Äthylalkohol-Schwefelkohlenstoff	konvex (15.)	Max. (101.)
-Benzol	Min. (15.)	Max. (166.)
-Chloroform		Max. (118.)
-Tetrachlorkohlenstoff		Max. (118., 155.)

Kombination	Viskositätskurve	Dampfdruckkurve
Propylalkohol-Benzol	Min. (16.)	Max. (160.)
i-Amylalkohol-Formamid	Min. (u. Max.) (selbst gem.)	
-Diäthylanilin	Min. (selbst gem.)	

Wird ein halogensubstituierter Kohlenwasserstoff mit einem sauerstoffhaltigen Stoff kombiniert, der kein Alkohol ist, so scheint sich das Verhältnis umzukehren, wie folgende Kurven zeigen:

Kombination	Viskositätskurve	Dampfdruckkurve
Azeton-Chloroform	Max. (Drucker, priv. Mittlg.)	Min. (118., 155.)
Nitrobenzol-Bromoform	Max. (selbst gem.)	
-Tetrachloräthan	Max. (selbst gem.)	
Azetophenon-Tetrachloräthan	Max. (selbst gem.)	

Es sind nicht allzu viele Beispiele, die ich da gefunden habe, und das einzige, was vielleicht noch von Interesse wäre, ist, daß sämtliche ausgezeichneten Punkte der ersten Beispielreihe auf der Seite des normaleren Stoffes, oft sogar diesem ganz nahe liegen, ein Beweis dafür, daß es der Alkohol ist, der das unerwartete An- oder Absteigen der Kurve bewirkt. Es handelt sich offenbar um eine allgemeine Erscheinung bei verdünnten Lösungen von Alkoholen.

Bei den Messungen der übrigen Eigenschaften ist die wissenschaftliche Ausbeute in unserem Sinn recht dürftig. Die gemessenen Kurven der Dielektrizitätskonstanten sind fast geradlinig mit Ausnahme der Kurve Äther-Chloroform (185.): diese zeigt ein Maximum. Leider ist über diese Kombination in der mir zugänglichen Literatur weiter nichts enthalten. Die Kapillarität geht nach Ritzel (174.) der Kompressibilität antibat, scheint aber gegen chemische Zustandsänderungen wenig empfindlich zu sein, da sie selbst bei Mischungen recht anormaler Stoffe gerade oder schwach konvexe Kurven zeigt. Bei Drucker (165.) aber finden sich neben einer Reihe »normaler« Kurven (zum Teil nach Whatmough [176.]) einige Minima, und zwar für Tetrachlorkohlenstoff mit Essigsäure, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform (letzteres so flach, daß seine Existenz zweifelhaft ist), Wasser mit n- und Wasser mit i-Valeriansäure. Von der ersten Kombination ist merkwürdigerweise weiter nichts gemessen, von der zweiten sind Dampfdruckkurve (118.) und Kurve der Dielektrizitätskonstanten (182.) normal, von den anderen dürfte nach (62.) die Viskositätskurve nahe 1 Mol : 1 Mol ein Maximum, die Dampfdruckkurve nach Konowalow (123.)

ebenfalls ein Maximum zeigen, die Erstarrungskurve wäre nach (70.) wohl normal. Die von Ritzel (174.) gefundenen Maxima der Kompressibilität finden kein Analogon in anderen Eigenschaften dieser Kombinationen.

Bei der weiteren experimentellen Verfolgung dieses Gegenstandes erschien es somit zweckmäßiger, vorläufig eine Beziehung zu anderen meßbaren Eigenschaften ganz aus dem Spiel zu lassen und an einer Reihe von Flüssigkeiten, die in gewisser Hinsicht als Typen gelten konnten, den Sinn zu studieren, in dem sie die Viskositätskurve von der Forderung der Mischungsregel ablenkten: weitere Verknüpfungen würden sich dann vielleicht finden lassen. Was sich in dieser Hinsicht ergeben hat, werde ich im dritten Teil vorliegender Arbeit mitteilen.

Zunächst aber wird es lehrreich sein zu betrachten, welche Erfolge den Versuchen beschieden waren, die Viskositätskoeffizienten reiner Stoffe aus anderen physikalischen Größen zu bestimmen. Als einer der ersten suchte dieses Problem Kamerlingh-Onnes zu lösen (45.). Wenn er, von der Theorie van der Waals' ausgehend, mit m das Volum der Molekeln bezeichnet, während M das Molargewicht, ϑ die kritische Temperatur, η die Viskosität bezeichnen, so ist nach ihm

$$\eta_1 : \eta_2 = \left(\frac{M^{\frac{1}{2}}\,\vartheta^{\frac{1}{2}}}{m^{\frac{2}{3}}}\right)_1 : \left(\frac{M^{\frac{1}{2}}\,\vartheta^{\frac{1}{2}}}{m^{\frac{2}{3}}}\right)_2.$$

Batschinski verknüpfte (4.) diese Formel mit der seinigen $\eta\, T^3 = k$ und setzte sie in Beziehung zur Refraktionskonstanten. Er fand bei den sauerstoffreien Flüssigkeiten, die er dort untersuchte, ähnlich gute Übereinstimmung der Konstanten wie bei der Prüfung seiner ursprünglichen Formel in früheren und späteren Arbeiten. Stoffe, die Sauerstoff enthalten, ergaben für seine Funktion keinen konstanten Wert (3.). Ähnliche Abweichungen fand Dunstan, als er (16.) den Viskositätskoeffizienten dem Molarvolum proportional zu setzen suchte, $\frac{\eta}{Mv} = k$. Die sauerstoffhaltigen Flüssigkeiten ergaben dabei so große Abweichungen vom Mittelwert der Konstanten »normaler« Stoffe, daß sie auch zu Annäherungsrechnungen nicht mehr zu verwenden waren. Diesen Verhältnissen trug Getman dadurch Rechnung (35.), daß er für die einzelnen chemischen Gruppen besondere Konstanten einführte. Erwähnenswert ist die Art, in der Thorpe und Rodger (61.) bei der Prüfung ihrer Formel $\eta \,.\, (Mv)^{\frac{2}{3}} = k$ vergleichbare Zustände der untersuchten

Stoffe herzustellen suchten: sie wählten die Temperaturen so, daß für die verschiedenen Flüssigkeiten $\frac{d\eta}{dT}$, der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung, gleich wurde.

Überblicken wir diese Verhältnisse, so sehen wir deutlich, daß wir beim Versuch, sie wissenschaftlich einzuordnen, mit der kolligativen Konstanten, dem Molargewicht, allein nicht mehr zureichen, sondern daß konstitutive Einflüsse mit hineinspielen. Diese Einflüsse zu definieren und eindeutig darzustellen, ist bis heute noch nicht einwandfrei gelungen. Doch scheint es einfach und zweckmäßig, Abweichungen vom »normalen« Verhalten auf Verfälschungen des Molargewichtes durch Polymerisation zu deuten. Darauf weist auch schon der Umstand hin, daß gerade das Sauerstoffatom, dem man doch schon wegen seiner Bindung im Kohlenoxyd zwei »latente« Valenzen zuschreibt, und das durch diese die Molekel zur Polymerisation noch geneigter machen könnte, ein fast sicheres Kennzeichen abnormen Verhaltens ist, wenn wir vom Sauerstoff der Äther und Ester absehen wollen.

II. Experimenteller Teil.

Von den im ersten Teile dieser Arbeit (S. 6) dargelegten Gesichtspunkten ausgehend, habe ich die Viskosität folgender Reihen gemessen:

1. Tetrachloräthan-Azetophenon,
2. Tetrachloräthan-Nitrobenzol,
3. Bromoform-Nitrobenzol,
4. i-Amylalkohol-Nitrobenzol,
5. i-Amylalkohol-Formamid,
6. i-Amylalkohol-Diäthylanilin,
7. i-Amylalkohol-Paraldehyd,
8. Essigsäureanhydrid-Paraldehyd,
9. Essigsäureanhydrid-Essigsäure,
10. Schwefelsäure-Essigsäure,
11. Schwefelsäure-Dimethylsulfat.

Jede dieser elf Reihen binärer Mischungen wurde bei zwei voneinander ziemlich weit entfernten Temperaturen gemessen; die tiefere wurde nach äußeren Umständen, insbesondere in Rücksicht auf die Gefrierpunkte, bezw. die Unterkühlbarkeit der beiden Kom-

ponenten, möglichst wenig über 0° C gewählt, und zwar bei vier Kombinationen (4., 5., 6., 11.) 0° selbst, bei einer Kombination (2.) 5° C, bei vier Kombinationen (1., 3., 7., 8.) 10° C, bei zweien (9., 10.) 15° C. Als höhere Temperatur wählte ich ursprünglich 80° C und führte die Messungen zweier Reihen (1., 4.) auch bei dieser Temperatur durch. Doch erwies sich der angewandte Thermostat als unbrauchbar und so wurden die weiteren neun Kombinationen im Dampf siedenden Tetrachlorkohlenstoffs gemessen. Die Temperatur schwankte je nach dem Stande des Barometers um wenige Zehntelgrade ober- und unterhalb des Mittelwertes 76·5° C; die gemessenen Werte der Viskosität wurden unter Berücksichtigung des bekannten oder geschätzten Temperaturkoeffizienten korrigiert.

Zu den Messungen bei tieferer Temperatur bediente ich mich des auf der Beilage, Fig. 1, abgebildeten Apparates. Auf einem hölzernen Brett ruhte in der gutgefütterten Höhlung eines genügend soliden Sockels das Vakuumgefäß *a*, das zur Aufnahme des Flüssigkeitsbades dienen sollte. Auf demselben Brett erhob sich eine starke, vierkantige, vertikale, eiserne Säule *b*. Diese trug, etwa in ihrer halben Höhe durchbohrt, einen Ring *c*, der sich als Stütze des Vakuumgefäßes ziemlich dicht an dieses anschloß. Längs des oberen Teiles der Säule ließ sich ein vierkantiges, die Säule ganz umfassendes Eisenstück *d* verschieben und diente, an die Säule angeschraubt, in der Weise, wie sie aus der Zeichnung ersichtlich ist, als Träger des Ostwaldschen Viskosimeters. Dieses wurde je nach der Beschaffenheit der zu untersuchenden Flüssigkeit so gewählt, daß die Ausflußzeit von einer Marke zur anderen bei 5 cm^3 Füllung keinesfalls weniger als 100 Sekunden betrug. Infolgedessen kam einerseits der Fehler der Zeitmessung nicht in Betracht, andrerseits wurde der Fehler, der dadurch entsteht, daß die Flüssigkeit das Kapillarrohr mit endlicher Geschwindigkeit verläßt, fast ganz beseitigt, mindestens aber auf die Ordnung der zulässigen Fehler reduziert.

Das Kapillarrohr wurde, damit jener Teil, der die Flüssigkeit während der Messung enthielt, in der mittleren Partie des Gefäßes und somit von seinen Wänden wie auch von der Wasseroberfläche weit entfernt läge, über das übliche Maß hinaus verlängert und trug auf der weiteren Seite ein Chlorkalziumrohr, auf der engeren ein kleines, übergeschobenes Glührörchen. Die beiden Röhren *g* und *h* waren in ihrem oberen Teile durch einen durchbohrten Kork verbunden und so vor dem Zerbrechen geschützt.

Vor jedem Versuch wurde das Rohr sorgsam mit Alkohol gereinigt und dieser wurde durch einen Luftstrom unter Erwärmen entfernt. Hierauf wurde der Apparat in den federnden Ring *c* eingeschoben, ins Wasser gehängt und auf vertikale Richtung kontrolliert: eine Abweichung von der Vertikalen um etwa 2·5° hätte die gemessenen Ausflußzeiten um ein Promille, eine Abweichung von 8° um ein Prozent zu hoch erscheinen lassen. Nun wurde aus einer Pipette von 5 cm^3 die Flüssigkeit eingefüllt, und zwar wegen des geringen Temperaturkoeffizienten des spezifischen Volums, seines ähnlichen Betrages bei den Flüssigkeiten und seines geringen Einflusses auf die Messung, unter Vernachlässigung des Unterschiedes zwischen Zimmer- und Versuchstemperatur. Nunmehr wurden die Schutzröhren aufgesetzt und mit Hilfe eines Zehntelgradthermometers, das Hundertstel abzulesen noch gestattete, und eines ringförmigen Rührers aus starkem Draht mit langem Stiel die Temperatur eingestellt. Die Kugel des Thermometers befand sich dabei möglichst nahe der Viskositätskugel. Die Temperaturschwankung während jeder einzelnen Messung durfte höchstens $\pm 0{\cdot}05°$ betragen — meist war sie viel kleiner — und wurde behufs Vornahme der Korrektur notiert. Die Zeit wurde mittels einer der gebräuchlichen Rennuhren, die Fünftelsekunden zeigen, gemessen, das Passieren der Marken, soweit von strenger Definition die Rede sein konnte, nach dem unteren Rande des Meniskus bestimmt. Nach jeder Messung wurde umgerührt und die Temperatur frisch eingestellt. Die Abweichungen der Messungen voneinander betrugen meist einige Promille und durften ein Prozent nicht übersteigen; andernfalls wurde das Rohr entleert und aufs neue gereinigt. Die erste Messung wurde verworfen unter der Annahme, daß noch kein Temperaturgleichgewicht herrsche und das Rohr auch noch nicht gut benetzt sei, aus den Werten der anderen wurde das Mittel genommen.

Zu den Messungen bei höherer Temperatur mußte dafür gesorgt werden, daß nicht etwa durch Verdampfung die Zusammensetzung der Lösung sich ändern könne: die Messungen im offenen Rohr vorzunehmen, schien durchaus unstatthaft. — Getman hat, wie ich hier bemerken will, diese Vorsicht bei seinen Messungen außer acht gelassen und sie so gegründeten Bedenken ausgesetzt. — Der Apparat wurde also, wie Fig. 2 auf der Beilage zeigt, ausgebaut. Der Versuch gestaltete sich dann wie folgt. Der Apparat wurde gereinigt, der Schliff *c* abgehoben, die Flüssigkeit mittels Pipette

(5 cm^3) eingefüllt, der Schliff in der gezeichneten Lage wieder eingesetzt, die Hähne *d* zugedreht und das Gefäß erwärmt. Hatte sich augenscheinlich das Temperaturgleichgewicht hergestellt, so wurde *c* gedreht, so daß zwischen *e* und *f* die Verbindung abgeschlossen war, dann wurden die Hähne *d* geöffnet und mit Hilfe eines Gummiballons, der mit vorgeschaltetem Schutzrohr an *a* angesetzt war, die Flüssigkeit aus *g* in die Viskositätsröhre getrieben, bis der obere Meniskus genügend hoch über der Marke *h* stand. Nun wurden die Hähne *d* schnell geschlossen und die Verbindung zwischen *e* und *f* wiederhergestellt. So konnte die Flüssigkeit unter dem Druck ihres eigenen Gewichtes herabsinken. Im übrigen wurden dieselben Regeln wie bei der tieferen Temperatur beobachtet. (Einen ähnlichen Apparat beschreiben Steele, Intosh und Archibald [59.].)

Als Thermostat diente ursprünglich ein großes, zylindrisches Glasgefäß. In dieses wurde das Viskosimeter mittels der gebräuchlichen Aufhängevorrichtung gebracht, und zwar so, daß gerade noch die Verbindungsröhre *f* unter der Paraffinölschicht lag, die das warme Wasser bedeckte. Mit Hilfe einer Lutherschen Zentrifugalpumpe (Chemikerzeitung 32. 267. 1908), die ein kleiner Elektromotor trieb, wurde aus dem Thermostaten Wasser gesaugt, durch eine geheizte Messingröhre geleitet und schließlich wieder in den Thermostaten zurückgebracht. Da das Gefäß auf einer Filzunterlage ruhte und in einen Filzmantel eingehüllt war — zwei schmale gegenüberliegende Ausschnitte gestatteten die Ablesung — ließ sich bei einiger Geduld durch Regulierung der Geschwindigkeit der Pumpe und Regulierung der Flammenhöhe die Temperatur mit Schwankungen von ein oder zwei Hundertstel Grad konstant einstellen. Daß ich diese Methode verlassen habe, ist damit begründet, daß sich kein Glasgefäß von der nötigen Größe und Stärke finden ließ, das die hohe Temperatur auf die Dauer vertragen hätte.

Schließlich erschien die Verwendung eines Dampfbades als das Zweckmäßigste. Zu diesem Behufe wurde ein etwa 30 *cm* langes zylindrisches Siedegefäß mit einem Durchmesser von 10 *cm* und einem 5 *cm* breiten ringförmigen Kragen und starkem Boden aus Weißblech angefertigt. Oberhalb der halben Höhe waren zwei einander gegenüberliegende, 5 *cm* hohe Glimmerfenster angebracht. Auf dieses Gefäß paßte ein kreisförmiger Deckel von 20 *cm* Durchmesser, in dessen Mitte eine rechteckige Kammer ausgeschnitten, bezw. aufgelötet war. In diese Kammer paßten zwei Klötzchen Suberit, die zur Aufnahme des Viskosimeters passend ausgeschnitten

waren, und zwar so, daß gerade in ihrer halben Höhe das Verbindungsrohr *f* eingebettet lag. Das Ganze war mit einem Kitt aus Magnesia usta und Natronwasserglas gedichtet. Ein kleines Rohr diente der Befestigung des Thermometers, ein weiteres dem Ansatz eines fast meterlangen Rückflußkühlers. Zwischen Deckel und Kragen lag ein 3 *mm* dicker Suberitring als Dichtung und sechs kräftige Schraubenklammern preßten die beiden Flächen gegen den Suberit.

Vor dem Versuch wurde etwa so viel Kahlbaumscher Tetrachlorkohlenstoff »gereinigt« in den Siedemantel gegossen, daß eben der Lötkranz des Bodens bedeckt war. Dann wurde der Deckel aufgesetzt, die Schrauben zunächst nicht allzu kräftig angezogen, der Kühler gespeist und unten ein kleiner Thermostatenbrenner mit sechs Flämmchen angezündet. Nach Bedarf wurden dann, falls der Suberitring mit Flüssigkeit durchtränkt war, die Schrauben fester angepreßt.

Zur Bestimmung der Dichte wurden zwei kleine Kölbchen von etwa 6, bezw. 13 cm^3 Inhalt benützt. In den Hals war ein länglicher Glasstopfen mit Kapillare eingeschliffen und über dessen oberes Ende ließ sich eine aufgeschliffene Glaskappe mit kleinem Luftloch schieben. Bei hoher Temperatur war es so nicht schwer, die Dichte zu bestimmen: solange noch Flüssigkeit aus der Kapillare trat, wurde sie mit Filtrierpapier weggewischt. Bei Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur hingegen mußte man immer nachfüllen, was mich dazu veranlaßte, zuerst den gefüllten Kolben ohne Stopfen im Wärmebad stehen zu lassen, womöglich selbst ein wenig zu unterkühlen und erst nach einigen Minuten den Stopfen aufzusetzen und genau einzustellen.

Über die benützten Flüssigkeiten wäre zu sagen, daß in den meisten Fällen die reinsten Kahlbaumschen Präparate angewendet und diese nochmals rektifiziert wurden (Formamid unter vermindertem Druck), wobei jene Fraktion verwendet wurde, deren Siedepunkt innerhalb $\pm 0{\cdot}5^0$ konstant blieb; das Azetophenon wurde überdies ausgefroren, der i-Amylalkohol aus einem im Laboratorium noch vorrätigen sehr reinen Präparat fraktioniert, als Schwefelsäure diente ein Präparat »sp. Gew. 1·840«, das Dimethylsulfat war in gereinigtem Zustande vorrätig.

Von jeder Kombination wurden die reinen Komponenten und fünf Mischungen mit ungefähr 10, 30, 50, 70 und 90 Gewichtsprozenten gemessen. Von der Kombination Schwefelsäure-Dimethyl-

sulfat, die wegen des übergroßen Unterschiedes der Endviskositäten eine annähernd gerade Kurve ohne Individualität erwarten ließ, genügten drei Mischungen, zur näheren Bestimmung des kleinen Minimums bei i-Amylalkohol-Formamid erwies sich die Einschaltung einer sechsten Mischung als notwendig. Die Zehntelprozente in den Angaben der Zusammensetzung sind als sicher zu betrachten.

Es ergaben sich folgende Tabellen:[1])

(g bedeutet den Gewichtsbruch der erstgenannten Komponente, a den Molenbruch, nach einfachen Molargewichten berechnet, s die Dichte, t die Ausflußzeit und η die Viskosität der Lösung in absolutem Maß; unterbrochene Linien ..... in der Spalte t bedeuten, daß für die folgenden Messungen derselben Reihe ein anderes Rohr benützt werden mußte.)

Tetrachloräthan-Azetophenon.

80°

g	s	t	η	a
1	1·4938	201·4	0·00763	1
0·8998	4165	219·8	789	0·8652
0·6880	2871	256·1	836	0·6120
—	—	—	—	—
0·3007	0893	292·8	809	0·2352
0·1026	0122	294·8	757	0·0756
0	0·9758	297·3	735	0

10°

1	1·6002	180·5	0·02057	1
0·8981	5182	217·9	2356	0·8631
0·6993	3756	283·3	2775	0·6245
0·5000	2594	317·2	2845	0·4171
0·2999	1597	322·4	2663	0·2345
0·1000	0758	313·7	2404	0·0736
0	0358	307·5	2268	0

[1]) Die Viskosität η wurde durch Multiplikation der Ausflußzeit t mit der Dichte s berechnet; diese »relativen« Viskositätskoeffizienten wurden durch Multiplikation mit der Konstanten des benützten Apparates, die durch Versuche mit ausgekochtem destillierten Wasser nach den Zahlenangaben der Landolt-Börnsteinschen Tabellen ermittelt wurde, auf absolutes Maß gebracht.

Tetrachloräthan-Nitrobenzol.

76·5°

g	s	t	η	a
1	1·4991	136·2	0·00775	1
0·9000	4537	149·2	823	0·8684
0·6995	3746	163·5	853	0·6305
0·5167	3053	180·4	894	0·4394
0·3074	2369	187·8	881	0·2424
—	—	—	—	—
0	1476	197·3 (76·3°)	855	0

5°

1	1·6095	199·8	0·02290	1
0·9000	5567	230·6	2554	0·8684
0·6995	4672	279·9 (4·93°)	2919	0·6305
0·5167	3915	302·7	3000	0·4394
0·3074	3136	311·4	2909	0·2424
0·1036	2475	310·9	2781	0·0781
0	2168	311·4	2696	0

Bromoform-Nitrobenzol.

76·5°

g	s	t	η	a
1	2·7167	100·6 (75·2°)	0·01008	1
0·9032	3338	109·3 (76·4°)	964	0·8197
0·7415	1·9599	127·0 (76·4°)	941	0·5830
0·4992	5871	150·6 (76·4°)	903	0·3270
0·3417	4135	164·8 (76·3°)	882	0·2019
0·1161	2246	187·7 (75·6°)	855	0·0602
0	1167 (76·7°)	197·3 (76·3°)	853	0

10°

1	2·8887	101·8	0·02216	1
0·9032	4724	120·7	2249	0·8197
0·7415	0809	150·5	2360	0·5830
0·4992	1·6833	195·4	2479	0·3270
0·3417	4987	219·7	2481	0·2019
0·1161	2955	249·2	2434	0·0602
0	2125	263·5	2408	0

i-Amylalkohol-Nitrobenzol.

80°

g	*s*	*t*	*η*	*a*
1	0·7636	454·7	0·00880	1
0·9002	7914	406·5	816	0·9264
0·7003	8497	347·0	748	0·7652
0·4996	9151	300·4	697	0·5824
0·3003	9943	275·4	694	0·3748
0·1006	1·0875	270·9	747	0·1351
0	1444	286·7	832	0

0°

1	0·8253	321·0	0·08843	1
0·9002	8541	258·6	7229	0·9264
0·7001	9166	172·3	5270	0·7651
0·5000	9866	128·0	4213	0·5828
0·2998	1·0703	438·9	3346	0·3742
0·0994	1664	344·8	2867	0·1336
0	2206	348·5	3030	0

i-Amylalkohol-Formamid.

76·5°

g	*s*	*t*	*η*	*a*
1	0·7656	330·3 (76·0°)	0·00950	1
0·9718	7731	336·1 (75·5°)	0966	0·9462
0·9001	7908	335·2	1005	0·8219
0·6992	8440	373·3 (75·7°)	1177	0·5430
0·4984	9044	385·6 (76·0°)	1310	0·3368
0·3014	9726	349·3 (76·3°)	1321	0·1807
0·1038	1·0479	325·5 (76·4°)	1292	0·0559
0	0901	300·9 (77·0°)	1257	0

0°

1	0·8253	321·0	0·0884	1
0·9718	8315	305·7	0848	0·9462
0·9001	8497	294·7	0836	0·8219
0·6992	9041	328·5	0992	0·5430
0·4984	9649	345·0	1112	0·3368
0·3014	1·0335	307·7	1064	0·1807
0·1038	1111	231·3	0858	0·0559
0	1549	195·6	0756	0

i-Amylalkohol-Diäthylanilin.

76·5°

g	*s*	*t*	*η*	*a*
1	0·7656	489·2	0·00950	1
0·9002	7764	—	—	—
0·7000	7995	386·8	784	0·7980
0·5008	8218	348·3 (76·3°)	723	0·6294
0·3015	8473	331·4 (76·3°)	709	0·4222
0.1007	8741	327·2	725	0·1593
0	8901	345·0 (76·8°)	783	0

0°

1	0·8253	321·0	0·08843	1
0·9003	8367	275·4	7559	0·9386
0·7052	8586	202·8	5699	0·8019
0·5008	8834	156·3	4519	0·6294
0·3052	9091	128·4	3821	0·4265
0·1000	9367	117·3	3596	0·1583
0	9504	123·3	3837	0

i-Amylalkohol-Paraldehyd.

76·5°

g	*s*	*t*	*η*	*a*
1	0·7656	489·2	0·009499	1
0·8998	7785	422·4 (76·7°)	8217	0·9309
0·7002	8061	331·8	6781	0·7779
0·5000	8366	269·8	5721	0·5999
0·2999	8719	227·5	5025	0·3911
0·0996	9076	208·2	4792	0·1423
0	9248	203·8	4779	0

10°

1	0·8183	231·6	0·06203	1
0·9000	8327	174·0	4742	0·9310
0·7000	8659	503·9	3107	0·7777
0·5000	9011	348·5	2237	0·5999
0·3005	9401	265·4	1777	0·3918
0·1000	9822	220·8	1551	0·1428
0	1·0037	213·8	1528	0

Essigsäureanhydrid-Paraldehyd.

76·5°

g	s	t	η	a
1	1·0096	120·5	0·004617	1
0·9000	0019	123·6	4697	0·9209
0·7004	0·9860	126·7	4739	0·7517
0·5000	9702	131·4	4837	0·5641
0·3001	9533	134·8	4875	0·3569
0·0998	9367	135·6	4818	0·1255
0	9248	136·2	4779	0

10°

1	1·0897	136·3	0·01058	1
0·9000	0813	145·6	1121	0·9209
0·7004	0633	160·8	1218	0·7517
0·5000	0474	178·2	1329	0·5641
0·3001	0309	196·4	1442	0·3569
0·0998	0104	209·3	1506	0·1255
0	0037	213·8	1528	0

Essigsäureanhydrid-Essigsäure.

76·5°

g	s	t	η	a
1	1·0096	120·5	0·004617	1
0·8995	0058	122·4 (76·15°)	4637	0·8404
0·6995	0021	128·0 (76·15°)	4834	0·5779
0·4997	0·9961	132·9 (76·1°)	4985	0·3701
0·3007	9914	140·3 (76·0°)	5224	0·2019
0·0997	9860	148·2 (76·25°)	5525	0·0612
0	9853	151·5 (76·25°)	5634	0

15°

1	1·0850	126·7	0·00979	1
0·8995	0816	130·5	1007	0·8404
0·6995	0753	138·0	1057	0·5779
0·4997	0689	149·0	1134	0·3701
0·3007	0631	156·5	1185	0·2019
0·0997	0570	174·9	1317	0·0612
0	0550	177·3	1333	0

Schwefelsäure-Essigsäure.

76·5°

g	*s*	*t*	*η*	*a*
1	1·7791	757·6 (76·0°)	0·05291	1
0·9007	6986	1050·0 (76·0°)	0718	0·8474
0·7012	5290	1741·4 (76·0°)	1072	0·5896
0·4982	3565	1721·0 (76·1°)	0943	0·3780
0·2993	2025	800·9 (76·15°)	3890	0·2073
0·0999	0547	294·0 (76·25°)	1255	0·0636
0	0·9853	151·5 (76·25°)	05634	0

15°

1	1·8405	446·7	0·2693	1
0·9007	7582	727·8	4192	0·8474
0·7012	5920	187·0	1·371	0·5896
0·4982	4222	175·0	1·147	0·3780
0·2993	2708	753·0	0·3135	0·2073
0·0999	1243	103·6	03816	0·0636
0	0550	177·3	1333	0

Schwefelsäure-Dimethylsulfat.

76·5°

g	*s*	*t*	*η*	*a*
1	1·7791	784·6 (76·45°)	0·05291	1
0·7502	6146	669·9 (76·45°)	4099	0·7943
0·4985	4882	499·5 (76·25°)	2806	0·5610
0·2498	3593	290·6 (76·35°)	1494	0·2998
0	2576	168·0	0802	0

0°

1	1·8546	795·8	0·4843	1
0·7502	6955	562·8	3131	0·7943
0·4985	5732	353·8	1826	0·5610
0·2498	4483	147·3	07000	0·2998
0	3516	283·8	2732	0

III. Theoretischer Teil.

Betrachten wir zunächst die Kurven, wie sie auf der Beilage dargestellt sind, in Molenbrüchen nach einfachen Molargewichten. Das erste, was in die Augen fällt, ist die altbekannte Tatsache, daß die Kurven mit steigender Temperatur flacher werden. Die Maxima und Minima verschwinden entweder vollständig (Fig. 3) oder werden, wie in Fig. 5 das Minimum, nur mehr durch einen Wendepunkt angedeutet oder verflachen sich zumindest (Fig. 1, 2, 4, 5, 6, 10); wo aber gar kein ausgezeichneter Punkt vorhanden war, da wird wenigstens die Krümmung seichter (Fig. 7, 9, 11). Die einzige Ausnahme, nicht nur in meiner Arbeit, sondern in der gesamten Literatur, so weit ich sie kenne, bildet Fig. 8, Essigsäureanhydrid-Paraldehyd. Um so lehrreicher erscheint mir dieser Fall. Denn die Viskositäten der Komponenten selbst differieren nur um wenige Prozent voneinander. Gehen wir nun einen kleinen Schritt weiter und nehmen wir den immerhin möglichen Fall an, wir hätten zwei Flüssigkeiten, deren Viskositäten bei einer bestimmten Temperatur genau gleich wären. Wir nehmen nun die Mischungskurve für die Viskosität bei eben jener Temperatur auf. Es entsteht nun die Frage: wie wird diese Kurve aussehen? Da gibt es nur zwei Möglichkeiten: entweder eine genau gerade Verbindungslinie oder einen oder mehrere ausgezeichnete Punkte. Welcher von diesen beiden Fällen wird nun eintreten? Leider sind darüber noch keine Versuche angestellt worden; doch scheint es recht plausibel, daß die gerade Linie das Vorrecht von Kombinationen völlig normaler, »idealer« Flüssigkeiten wäre, die durch Zusatz der anderen in ihrer physikalisch-chemischen Beschaffenheit nicht geändert werden, so insbesondere in ihrem Molargewicht (vgl. 165.). So beschaffen ist nun eine wirkliche tropfbare Flüssigkeit wahrscheinlich nie, nicht einmal in ihrem kritischen Zustand. Als andere Möglichkeit bleibt ein Maximum oder Minimum (oder mehrere). Eine dritte Möglichkeit ist nicht vorhanden und »normale« konvexe Kurven im Sinne Dunstans (16.) gibt es da nicht, auch wenn die Flüssigkeiten sauerstoffrei, chemisch abgesättigt und hochmolar wären. Wir kommen damit zu dem Schluß, daß die Krümmung an sich die allgemeine Erscheinungsform von Viskositätskurven wirklicher Flüssigkeiten ist und daß das Auftreten ausgezeichneter Punkte zum größten Teil von anderen Umständen mehr sekundärer Natur abhängt, wie zum Beispiel, ob die Viskositäten der Komponenten

ähnlich groß sind oder nicht. Auch liegt ja die Vermutung nahe, daß der Temperaturkoeffizient der Viskosität für alle Flüssigkeiten streng gleich wäre, wenn sie ihren Molarzustand während der Erwärmung beibehielten oder doch auf gleiche Art änderten: so daß ein hinreichender Grund für die Beibehaltung des Charakters, aber Verflachung der Form der Kurven bei Temperatursteigerung gegeben wäre. Doch ist dies eine Hypothese, die vielleicht recht einleuchtend klingt, aber leider noch nicht zum Ausbau einer brauchbaren Theorie Verwendung gefunden hat.

Was lehren uns die Kurven weiter? In den ersten beiden Fällen scheinen sich die beiden Komponenten (Tetrachloräthan mit einer sauerstoffhaltigen Flüssigkeit) gewissermaßen in ihrem Bestreben, durch Zusatz des fremden Stoffes ihre Viskosität zu erhöhen, zu begegnen: sie treffen sich in einem Maximum und das liegt bei hoher und bei tiefer Temperatur bei der äquimolaren Mischung. Diese Erscheinung — Tsakalotos hat sie (62.) schon bei den Mischungen gesättigter Fettsäuren mit Wasser beobachtet — erklärt sich leicht, wenn wir annehmen, daß im allgemeinen die Flüssigkeiten sich aus Molekeln verschiedener Komplexstufen zusammensetzen und daß das Gleichgewicht zwischen diesen neben der Temperatur auch noch von der Konzentration — etwa im Sinne des Massenwirkungsgesetzes von Guldberg und Waage — abhängig sei. Wollen wir nun selbst von der Möglichkeit einer wechselseitigen chemischen Bindung der Komponenten — etwa Aneinanderlagerung je einer Molekel der beiden — ganz absehen, so müßte eine Verdünnung jeder der beiden Flüssigkeiten im Sinne weiterschreitender Aufspaltung wirken und diese hätte, da ja die Aufspaltung der einen Flüssigkeit, indem sie dadurch die andere verdünnt, auch deren Aufspaltung befördert, ihren Höhepunkt dann erreicht, wenn von der niedrigsten Komplexstufe, welche für jede der Flüssigkeiten nach der Größe der Gleichgewichtskoeffizienten bei der Temperatur der Beobachtung praktisch zu erreichen ist, möglichst viele Molekeln in der Lösung enthalten sind. Das heißt, gleich viele Molekeln von beiden. Ist jene niedrigste Komplexstufe bei beiden gleich, so verhalten sich ihre wirklichen Molargewichte so, wie die »einfachen« chemischen, und das Maximum der Aufspaltung liegt bei 50 Molarprozenten. Von dem Grade der Aufspaltung dürfen wir insofern auf den Wert der Viskosität schließen, als die Gesamtoberfläche einer zerteilten Masse um so größer wird, je feiner sie zerteilt ist und mit der reibenden Oberfläche auch

die Reibung wächst: ein Schluß, zu dem wir von der hypothetischen Vorstellung diskreter Molekeln aus unmittelbar geführt werden, freilich auch nur mit ebenso hypothetischer Geltung.

Nun ist es bekannt, daß Komplexe vielfach bei höherer Temperatur sich lockern: wir werden somit bei höherer Temperatur schon die reinen Flüssigkeiten in minder komplexem Zustand vorfinden und das Maximum ragt weniger hoch auf.

Betrachten wir die nächste Figur! Das Bromoform scheint verhältnismäßig weniger komplex zu sein als die bisher betrachteten Stoffe; das deutet schon der Umstand an, daß sich das Maximum gegen die Nitrobenzolseite hin verschoben findet, zum Zeichen etwa — wenn wir im Sinne der soeben gegebenen Darlegung sprechen wollen — daß in den Nitrobenzolkomplexen mehr $C_6H_5NO_2$-Molekeln enthalten sind als $CHBr_3$-Gruppen im Bromoformkomplex. Wenn also in viel Nitrobenzol wenig Bromoform gelöst wird, so wird das Nitrobenzol gespalten und die Tendenz zur Erhöhung der Zähigkeit macht sich reichlich geltend; wird hingegen ein wenig Nitrobenzol reinem Bromoform zugesetzt, so kann dieses nicht so stark gespalten werden, weil es nur weniger komplex ist — die Anschaulichkeit gewinnt, wenn wir uns einfache $CHBr_3$-Molekeln vorstellen, doch ist diese Vorstellung sachlich unnötig — und die Kurve verläuft fast geradlinig auf den Viskositätswert eines hypothetischen, stark gespaltenen Nitrobenzols zu, wie es ja nach der gemachten Annahme in seiner verdünnten Lösung besteht. Diese Viskosität wäre, wie man der Zeichnung unmittelbar entnehmen kann, höher als die des wirklichen Nitrobenzols: wie es ja auch die Theorie fordert. Dieses merkwürdige Verhalten findet seinen Ausdruck in dem Wendepunkt, der dem Maximum vorausgeht[1]). Bei der hohen Temperatur kommt eine fast gerade Linie zustande.

In Fig. 4 finden wir zum erstenmal einen Stoff, der augenscheinlich die Tendenz hat, durch fremde Zusätze an Viskosität zu verlieren. In allen vier Kombinationen, an denen i-Amylalkohol beteiligt ist (Fig. 4—7), sehen wir Konvexitäten. Daß es eine Eigenschaft der Alkohole ist, mit sauerstoffreien Flüssigkeiten gemischt konvexe Viskositätskurven zu geben (neben konkaven Dampfdruck-

[1]) Mit zunehmender Verdünnung wird ja schließlich auch das Bromoform, obwohl es entweder weniger komplex ist oder ziemlich beständige Komplexe enthält, aufgespalten. Denn sonst wäre nicht einzusehen, warum die gerade Kurve des verdünnten Nitrobenzols sich durch den Wendepunkt zu einem Maximum erheben soll, das höher als ihre Verlängerung liegt.

kurven), wurde schon im ersten Teil dieser Arbeit nachgewiesen; doch ergeben sich die Viskositätskurven (ohne ersichtlichen Zusammenhang mit den Dampfdruckkurven) für Alkohole, auch mit anderen Flüssigkeiten gemischt, ausgenommen Wasser (16., 20., 39.), als konvex, wie zum Beispiel Methylalkohol mit Äthylalkohol (41.), Azeton (39., 41.), Nitrobenzol (42.), dann Äthylalkohol mit Azeton (39., 41.), Nitrobenzol (42.), Benzaldehyd (16.). Welche Erklärung würde für solches Verhalten zureichen?

Wir haben bereits bei der Besprechung des Falles Bromoform-Nitrobenzol vom Prinzip der Elimination einer Veränderlichen bei verdünnten Lösungen Gebrauch gemacht und wir wollen hier ebendieses Prinzip anwenden.

Reines Nitrobenzol von der Temperatur 0° C und der Viskosität 0·0303 wird durch Zusatz geringer Mengen des i-Amylalkohols deprimiert, und zwar, wenn wir die zunächst liegende Lösung als unendlich verdünnte betrachten wollten, so, daß sich in gerader Linie ein hypothetischer Alkohol von der Zähigkeit 0·0181 extrapolieren ließe. Das wäre ein reiner i-Amylalkohol von 0°, der sich in demselben Molekularzustand befände, wie in der verdünnten Lösung. Diäthylanilin von der Viskosität 0·0384 bei 0° wird, obwohl seine Viskosität der des i-Amylalkohols näher kommt, als es die des Nitrobenzols tat, so daß man eine flachere Kurve erwarten könnte, doch stärker deprimiert, als das Nitrobenzol, und zwar, in derselben Weise berechnet, in der Richtung nach einem Zähigkeitswert 0·0231 des hypothetischen Alkohols. Das stimmt mit dem aus Nitrobenzol berechneten Wert 0·0181 nicht eben sehr gut überein, doch haben wir erstens per nefas die endlichen Kurvenstücke der verdünnten Lösungen als Gerade behandelt und zweitens die Komplexität von Nitrobenzol und Diäthylanilin bei 0° willkürlich als gleich angenommen. Die Kurve mit dem Paraldehyd endlich ist bei einer höheren Temperatur (10° C) gemessen. Das würde eine Verminderung der extrapolierten Viskosität um etwa 20 Prozent erfordern. Die Viskosität des Paraldehyds wird durch Zusatz des Alkohols erhöht, freilich nur sehr wenig. Das macht die Rechnung etwas gefährlich. Führt man sie dennoch durch, so erhält man für den hypothetischen Alkohol bei 10°: 0·0168, also für 0° etwa $\frac{0{\cdot}0202 + 0{\cdot}0210}{2} = 0{\cdot}0206$. Der Mittelwert der beiden ersten Werte ist ebenso groß, allerdings recht wenig verläßlich, aber in Anbetracht der unzuverlässigen Rechenmethode befriedigend,

zumal wenn man den großen Unterschied gegenüber der Viskosität des wirklichen Alkohols 0·0884 bedenkt.

Bis jetzt haben wir gesehen, daß der i-Amylalkohol in verdünnter Lösung einem Zustand entspricht, der eine weitaus niedrigere Viskosität als der wirkliche Alkohol zeigen müßte. Das könnte zu der Annahme führen, daß der reine Alkohol eine kleinere Molekel habe als der verdünnt gelöste und der hypothetische reine[1]). Diese Annahme scheint mir recht wenig begründet. Wer sich über diese Inkongruenz wundert, der möge sich vergegenwärtigen, daß die Viskosität sicherlich nicht nur Funktion des Molargewichtes ist, sondern noch von anderen unabhängig Veränderlichen mitbestimmt wird[2]).

Auf dieser Grundlage läßt sich auch die linke Seite der Kurve erklären. Wenn ein hochkomplexer reiner i-Amylalkohol durch Zusatz der anderen Flüssigkeit zu minder zähem aufgespalten wird, so mag ja die Verminderung der Viskosität durch Spaltung des Alkohols ihre Vermehrung durch Spaltung der anderen Komponente überwiegen, so daß die Kurve unterhalb der Geraden liegt. Sollte aber in jenen Lösungen, die schon ärmer an Alkohol sind, schließlich doch die hohe Viskosität der gespaltenen anderen Komponente überwiegen, so wird, wie beim Formamid (Fig. 5) die Konvexität in Konkavität übergehen. Sind die Viskositäten beider Komponenten dann ähnlich groß, so entsteht gar ein Minimum und ein Maximum. Von solchen Fällen konnte ich allerdings in der ganzen Literatur über Viskositätskurven binärer Gemische nur einen einzigen noch nachweisen, nämlich bei der Kombination Schwefelsäure-Wasser (21.): es bestehen für das Zustandekommen solcher Kurventypen zu viele halbquantitative Bedingungen. So liegt ja auch bei i-Amylalkohol-Formamid in der bei 76·5° aufgenommenen Kurve die Viskosität des Alkohols schon zu tief, mit anderen Worten: bei 76·5° ist schon der reine Alkohol ziemlich stark gespalten. Das kleine Minimum verschwindet und statt seiner findet sich nur ein Wendepunkt vor. Die Kurve zeigt durchaus den Charakter der oben besprochenen Bromoform-Nitrobenzolkurve (10°). Man kann aber nicht oft genug betonen, daß hier, wo es sich nur um die Stärke der Krümmung handelt, beide Erscheinungen gleichbedeutend sind.

[1]) Ich beziehe mich hier auf die Vorstellungsart, die ich bei der Besprechung der Kurven 1. und 2. dargelegt habe.

[2]) Davon wird noch im folgenden die Rede sein.

Noch eine andere Erklärung für die deprimierende Tendenz der Alkohole wäre denkbar: die Annahme von Molekelverbindungen mit den Alkoholen nach Art der Hydrate, und zwar in so großer Menge, daß sie nicht bloß als Faktoren in der Gleichgewichtsformel auf die freien Komponenten aufspaltend wirkten, sondern noch anders, etwa durch ihre ungewöhnlich geringe Viskosität — dürfte man das von ihnen annehmen — auf die Gestalt der Kurve einwirkten. Doch wüßte ich dann nicht zu erklären, warum der Kurventeil der verdünnten Lösung immer gegen denselben Punkt hin sich extrapolieren ließe, bei Nitrobenzol und Diäthylanilin abwärts, bei Paraldehyd aufwärts. Und auch die Kurve mit Formamid wäre noch unerklärt.

Über die Kurven Essigsäureanhydrid-Paraldehyd ist nicht viel zu sagen: die schwache Konkavität zeigt wohl an, daß die gegenseitige Spaltung nur recht unvollkommen verläuft. Bemerken wir noch, daß für diese Stoffe auch das Eötvössche Gesetz gut erfüllt ist, so kommen wir wohl zu dem Schluß, daß diese Stoffe überhaupt recht wenig spaltbare Komplexe enthalten. Das darf uns nicht wundern, wenn wir bedenken, daß ja schon die einfache Paraldehydmolekel als Komplex dreier CH_3CHO zu nehmen ist: denn dieser Komplex ist so kräftig, daß er praktisch gar nicht mit dem einfachen Aldehyd in ein bewegliches[1]) Gleichgewicht eingeht, wenigstens innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen. Daß dies der Fall ist, wird noch durch seine geringe Viskosität bestätigt. Denn Flüssigkeiten, in denen bewegliche[2]) Gleichgewichte herrschen, sind nach meiner Kenntnis verhältnismäßig zähflüssig, mögen diese Gleichgewichte nun schon allgemein als Komplexgleichgewichte gelten, wie beim Wasser, den Alkoholen, auch mehrwertigen, Glykol, Glyzerin, bei Thymol, bei Essigsäure, oder mögen sie noch unter dem ziemlich unklaren Begriff der Tautomerie gefaßt werden, wie das Beispiel des Azetessigesters zeigt, ferner die Oxime, Benzophenon, Schwefel[3]).

---

[1]) Wenigstens, solange kein Katalysator anwesend ist.

[2]) Zur Kennzeichnung des »beweglichen« Gleichgewichtes nach der Terminologie dieser Arbeit gehört neben dem Vorhandensein großer Reaktionsgeschwindigkeit (auch ohne Katalysator) noch wesentlich eine mittelgroße Gleichgewichtskonstante, so daß bei Veränderungen (insbesondere des Volums) einigermaßen erhebliche Verschiebungen des Gleichgewichtes eintreten.

[3]) Zur Erläuterung setze ich einige Zahlen hieher. Nach Arbeiten Dunstans sind für 25° die Viskositätskoeffizienten von

Essigsäureanhydrid-Essigsäure zeigen den Typus der »normalen« Kurve. Hier könnte man wohl, wie auch bei ähnlichen Kurven, die Existenz von Molekelverbindungen annehmen[1]). Leider ist die Erstarrungskurve nicht gemessen. Solche von Alkoholgemischen schon gar nicht.

Die nächste Kurve (Fig. 10) ist wieder recht interessant. Hier läßt sich kaum daran zweifeln, daß die beiden Komponenten, Schwefelsäure und Essigsäure, grob chemisch aufeinander einwirken. Der ausgezeichnete Punkt in der Mitte läßt erwarten, daß dort, wo das Reaktionsprodukt in größter Menge entsteht, gleich viele Mole der beiden Komponenten zur Verwendung gelangen. Das macht die Formel wahrscheinlich:

$$2\,CH_3COOH + 2\,H_2SO_4 = (CH_3CO)_2O + 2\,H_2SO_4 \,.\, 1\,H_2O.$$

Es müßte sich also ein Halbhydrat der Schwefelsäure bilden. (Vgl. Knietsch, 73.; scharfes Maximum der Erstarrungskurve bei Wasser-Schwefelsäure $\frac{1}{2}$).

Die elfte Kombination schließlich läßt wegen des großen Unterschiedes der beiden Endviskositäten weniger erkennen, als man bei der Mischung zweier so unregelmäßiger Stoffe hätte erwarten dürfen.

Dies wären im wesentlichen die Ergebnisse, zu denen mich die Betrachtung meiner Kurven und im Anschluß an diese auch fremder Arbeiten geführt hat. Das Material selbst und die Methoden seiner Behandlung zu kritisieren, schien bei dieser Gelegenheit nicht am richtigen Platze zu sein. Im folgenden will ich darüber auszusprechen versuchen, was auszusprechen mir als notwendig erscheint.

Bereits in der Einleitung dieser Arbeit habe ich auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die uns eine Deutung der Kurven binärer Mischungen nach verschiedenen Eigenschaften bereitet. Es hat sich gezeigt, daß diese Schwierigkeiten im wesentlichen zweifacher Art sind: zunächst ist uns die zu untersuchende Eigen-

---

Benzol	0·005822,	hingegen von Essigsäure	0·01150,	Glykol	0·1733
Äthylazetat	0·004193,	Milchsäure	0·4033,	Allylalkohol	0·01232
Azeton	0·003125,	Propylalkohol	0·01962,	Azetessigester	0·01508

[1]) Da nämlich diese Flüssigkeiten wahrscheinlich ziemlich stark komplex und aufspaltbar sind, müßte man sich über die geringe Krümmung der Kurve wundern; durch einen entgegengesetzt gerichteten Einfluß, etwa den einer Verbindung, könnte die Krümmung abgeschwächt werden.

schaft als Funktion der Zusammensetzung des Gemisches nicht oder nicht genügend genau bekannt, weiter aber kennen wir die Zusammensetzung der Lösung selbst nicht, wenn wir annehmen, wozu wir viele Gründe haben, daß die »reine« Flüssigkeit nicht aus gleichen Molekeln bestehe; der Fall ist hier, bei Lösungen, natürlich noch komplizierter, als bei der Untersuchung ungemischter Stoffe. Auch dort standen und stehen zwei Möglichkeiten, Abweichungen von bewährten Gesetzen zu deuten, zur Verfügung: physikalische und chemische Erklärung, wie sie ja beide zur Erörterung kolligativer Eigenschaften sachgemäß sind, jener Erscheinungen, die ja eben die Brücke zwischen den Wissensgebieten der Physik und der Chemie geschlagen haben und zunächst fast ausschließlich den Stoff der Grenzwissenschaft, der physikalischen Chemie, bildeten. Wenn ein Dampf dem Boyle-Mariotteschen Gesetz nicht gehorchte, so konnte der Physiker sagen, jenes Gesetz sei eben ein Grenzgesetz für Zustände großer Verdünnung und man müsse eine Formel suchen, die den Tatsachen besser entspreche, und der Chemiker, der Dampf befinde sich nicht mehr in jenem molekularen Zustand, der bei der Anwendung der Formel vorausgesetzt worden sei: jener bezweifelte die Giltigkeit der Funktion, dieser die einer Konstanten. Bei Flüssigkeiten ging es ähnlich, wenn man die Abweichungen von der Konstanz des Temperaturkoeffizienten der Oberflächenenergie zu erklären suchte, dem einzigen bisnun bekannten kolligativen Gesetz für Flüssigkeiten. Dieselben Überlegungen spielten dann bei der Untersuchung all jener Eigenschaften mit, die man durch kolligative Betrachtungsart darzustellen versuchte: das heißt, so ziemlich im ganzen Bereich der heutigen physikalischen Chemie.

Bei Lösungen wird die Sache noch dadurch erschwert, daß wir nicht nur den Zustand der einzelnen Komponenten nicht kennen, sondern auch nicht wissen, ob dieser nicht Funktion der Konzentration sei oder, allgemeiner, der Art und Menge des zugesetzten Stoffes. Denn auch die Mischungsregeln sind uns nicht a priori gegeben, sondern nur der einfachste Ausdruck für Zustände von Mischungen, deren Zusammensetzung wir kennen. Um die gebräuchliche und einfache Mischungsregel aber anwenden zu dürfen, dazu gehört zweierlei: erstens müssen die Eigenschaften, deren Werte r und s in die Mischungsregel $\frac{m \cdot r + n \cdot s}{m + n}$ für binäre Gemische eingehen, wirklich addierbare »primäre« Funktionen sein — denn eine Formel

etwa $\frac{m \cdot \frac{1}{r} + n \cdot \frac{1}{s}}{m+n}$ würde mit der Erfahrung nicht übereinstimmen — und zweitens müssen die Werte m und n als Gewichts- oder als Molzahlen gut definiert sein. Bei Gewichtsbrüchen hat das weiter keine Schwierigkeit: wir stehen dann eben im Bereich der additiven Eigenschaften. Sollen m und n aber Molzahlen, bezw. $\frac{m}{m+n}$ und $\frac{n}{m+n}$ Molenbrüche darstellen, soll also die betreffende Eigenschaft als kolligativ aufgefaßt werden, so besteht das erwähnte Hindernis weiter. Das theoretisch Wertvollste ist zweifellos die Definition der Eigenschaft; doch sind wir gerade hier noch häufigen Irrtümern ausgesetzt. Wie könnte auch sonst z. B. bei manchen Mischungen die Dichtenkurve linear verlaufen, während doch theoretisch das spezifische Volum sicherlich unmittelbarer scheint und so als primäre Funktion gelten müßte[1])? Wir operieren meist mit dem Begriff der Viskosität und wissen nicht, ob es nicht sachlich richtiger wäre, so wie wir bei elektrischen Leitern zweiter Art nicht mehr mit Widerständen, sondern mit Leitfähigkeiten operieren, auch hier den reziproken Wert, die Fluidität, zu betrachten. Ähnlich verhalten sich die Siedepunktskurven bei konstantem Druck zu den Dampfdruckkurven bei konstanter Temperatur. Hier muß man sich eben für jene Art der Berechnung entscheiden, die der naturwissenschaftliche Instinkt weist und die die einfachsten Ergebnisse liefert. Aber zu dieser physikalischen Schwierigkeit gesellt sich wieder die chemische Frage, ob auch tatsächlich die verwendeten kolligativen Konstanten (Molargewichte) hier noch giltig seien. Diese Frage steht der physikalischen an Wichtigkeit nicht nach und erweist ihre Berechtigung aus den Erfolgen Konowalows (124.), Dolezaleks (114.) und anderer. Das Wahrscheinliche ist ja, da bald die eine Art der Betrachtung, bald die andere zu besseren Ergebnissen führt, daß beiderlei Einflüsse, physikalische und chemische, sich übereinander lagern; doch sind diese Verhältnisse noch so wenig geklärt, daß wir bei der Betrachtung verschiedener Eigenschaften an gleichen Objekten nur dort zu übereinstimmenden Ergebnissen gelangen, wo sich der Einfluß einer der beiden Arten praktisch vernachlässigen läßt. Wir können dann finden, daß dort, wo sich derlei störende Einflüsse geltend machen,

[1]) Man vergleiche die Bemerkung Pattersons (Z. ph. Ch. 68. 572. 1909) zur Arbeit Dolezaleks.

indem sie die Mischungskurve irgendeiner definierten Eigenschaft von der Geradlinigkeit erheblich ablenken, sich bei den Kurven der meisten anderen Eigenschaften — die Kurve der Dielektrizitätskonstanten, die Kompressibilitätskurve und manche andere sind recht wenig empfindlich — ähnliche Abweichungen finden lassen. Quantitativ übereinstimmende Lage ausgezeichneter Punkte ist selten nachzuweisen — im ersten Teil dieser Arbeit habe ich die wenigen gefundenen Fälle aufgezählt — und die Gründe dieses Mangels liegen wohl darin, daß erstens nur selten bei verschiedenen Eigenschaften die Kurven bei gleicher Temperatur aufgenommen sind, zweitens daß wir nicht wissen, ob bei anderen Eigenschaften die zunächst vernachlässigten Einflüsse der anderen Art sich nicht doch stärker geltend machen, und drittens, daß Irrtümer in der funktionellen Auffassung der Mischungskurve nicht ausgeschlossen sind, sei es, was die Form der Mischungsgleichung, sei es, was die Wahl der unabhängig Variabeln betrifft. So könnte z. B., wenn wir zwei Stoffe haben, die unter Bildung einer Verbindung miteinander reagieren können, dieser Umstand sich bei der Bestimmung der Dampfdichte stark geltend machen, während in der mit diesem Dampfe koexistierenden Flüssigkeit, die ja zweifellos auch eine endliche Menge der Verbindung enthalten muß, sich diese kaum oder gar nicht nachweisen läßt. Doch sehen wir gerade aus diesem Beispiel, daß wir qualitativ berechtigt sind, aus dem Dampfzustand Schlüsse auf das flüssige Gemisch zu ziehen, und das um so mehr, als sich in den meisten Fällen bei den Kurven empfindlicherer Eigenschaften wirklich Abweichungen ähnlicher Art konstatieren lassen. Ich verweise damit auf die Daten, die ich im Anhang zusammengestellt habe. Daraus folgt, daß wir auch dort, wo uns Daten über den Dampfzustand fehlen, berechtigt sind, aus der Gestalt anderer Kurven Schlüsse zu ziehen.

Welche Schlüsse sind uns nun erlaubt, wenn wir nach Art Dolezaleks und Konowalows die physikalischen Grenzgesetze als giltig akzeptieren und lediglich Einflüsse chemischer Art in Betracht ziehen wollen? Wenn wir, was ja bei den niedrigen Temperaturen, bei denen die uns interessierenden Messungen vorgenommen worden sind, an den meisten Stoffen zweifellos zulässig ist, die einfache chemische Formelmolekel als unteilbare Einheit betrachten, so sind chemische Einflüsse zweifacher Art möglich: die Molekel kann sich mit gleichen Molekeln zu Komplexmolekeln verbinden oder sie kann mit Molekeln des zugesetzten Stoffes sich

verbinden. Im allgemeinen wird beides stattfinden und es ergibt sich dadurch eine große Mannigfaltigkeit von Möglichkeiten. Verbindungen mit fremden Molekeln sind dort wahrscheinlich, wo die Komponenten polaren chemischen Charakters sind, wie Säure und Basis; betrachten wir die Dampfdruckkurve Essigsäure-Pyridin, die Zawidzki (164.) aufgenommen hat, so sehen wir eine starke Abweichung vom normalen Verhalten nach der Mischungsregel, mit einem tiefen Minimum bei ungefähr gleich vielen Molen der Komponenten. Leider konnte ich gerade von dieser Kombination weitere Mischungskurven in der Literatur nicht finden. Zur Erörterung des anderen Grenzfalles ist die Betrachtung der Kombinationen solcher Flüssigkeiten vornehmlich dienlich, die chemisch nahe verwandt sind und außerdem durch einen konstanten Eötvös-Koeffizienten die Beständigkeit ihrer Molekeln oder Molekelkomplexe dartun. Da wären vor allem die Paraffine, ferner Benzol und seine Homologen zu nennen. Hier drängt sich aber gleich eine andere Frage auf: gewährleistet die Konstanz des Eötvös-Koeffizienten das Vorhandensein lediglich einfacher Molekeln bei allen Temperaturen und würde, wenn das nicht der Fall sein sollte, das Gleichgewicht der verschieden komplexen Molekeln nicht auch ohne eigentliche chemische Verbindung mit der anderen Komponente durch bloße Verdünnung verschoben werden? Darauf läßt sich antworten: die Monomerie der betreffenden Flüssigkeit ist durch Konstanz des Eötvös-Koeffizienten wohl nicht unwahrscheinlich, aber keineswegs bedingt; vielmehr kann die Flüssigkeit aus recht hoch komplexen Molekeln bestehen, wenn diese nur durch so starke Kräfte aneinander gebunden sind, daß eine merkliche Spaltung durch Temperaturerhöhung innerhalb gewisser Grenzen ausgeschlossen ist, ähnlich wie beim Paraldehyd, mit Aldehyd verglichen (doch wäre dann das übermächtige Vorwalten dieser einen Molekelart notwendig). Ferner würde das Gleichgewicht der verschieden komplexen Molekeln, da es ja (in mathematischem Sinne) nicht homogen ist, zweifellos durch die Konzentration merklich verschoben werden, wenn nicht eben die Gleichgewichtskonstante $\frac{(c_n)}{c_1^n} = k$ außerordentlich groß wäre. Wie dem aber auch sein mag, ob einfache oder komplexe Molekeln anzunehmen sind, notwendigerweise muß die eine Komplexitätsstufe über alle anderen weitaus vorwiegen, wenn wir annähernd gerade Mischungskurven erwarten wollen. Und solche finden wir bei allen gemessenen Eigenschaften der Kombination Benzol-Toluol.

Um quantitative Verhältnisse zu untersuchen, müssen wir uns zunächst auf bestimmte Definition der Eigenschaften und der Mischungsregel festlegen. Theoretisch am besten begründet ist wohl die Erstarrungskurve: jede konkave Unstetigkeit im normalen Schema läßt mit Sicherheit auf das Vorhandensein einer Verbindung schließen und deren Zusammensetzung ist in den einfacheren Fällen durch die Lage des wirklichen oder extrapolierten Maximums unzweideutig bestimmt. Den ganzen Verlauf der Dampfdruckkurven aber haben Dolezalek und Konowalow in ihren Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen Partialdrucken festgelegt. Andere Eigenschaften und so insbesondere die Viskosität, die uns hier vorzugsweise interessiert, sind noch nicht genügend gut definiert. Es hat zwar an Versuchen nicht gefehlt, die Viskosität reiner Stoffe aus ihren statischen Konstanten zu berechnen (vgl. »Einleitung«). Die Versuche, Formeln für Viskositätskurven binärer Gemische aufzustellen, werden uns im folgenden beschäftigen.

IV. Die Mischungsgleichung der Viskosität.

Die Tatsachen, die wir den Viskositätskurven binärer Mischungen entnommen haben, lassen es als sehr begreiflich erscheinen, daß bis zur Stunde noch niemand eine einwandfreie Mischungsgleichung aufgestellt hat. Denn da, wie wir sehen, allgemein ein zugesetzter Stoff auf jede Flüssigkeit einwirkt, sei es durch Bildung einer Verbindung, sei es auch nur durch Komplexspaltung infolge Verdünnung, und diese zugesetzten Stoffe auch nicht in gleicher Weise auf das Lösungsmittel einwirken, geschweige denn in gleichem Maße, so scheiterten notwendig alle Versuche, die Beeinflussung der Viskosität durch eine Funktion, die nur die Menge des zugesetzten Stoffes, sei es nach Gewicht, sei es nach konstanten monomeren Molen, ausdrückte. Solche Gleichungen versuchte man begreiflicherweise zunächst nur für Kurven, die keine ausgezeichneten Punkte aufwiesen, aufzustellen. Man ging dabei von der Annahme aus, daß eben jene Stoffe, die durch konstanten Eötvös-Koeffizienten, normale Dampfdichte, gute Einfügung in die Normen reduzierter Zustandsgleichungen und ähnliche Tugenden ihr »normales« Verhalten anzeigten, auch durch Zusatz eines ähnlichen Stoffes nicht oder nicht wesentlich ver-

ändert werden könnten. So entstand zunächst die einfache Mischungsgleichung nach Gewichtsbrüchen oder Molenbrüchen und Viskositäten, deren Versagen gegenüber den Forderungen der Wirklichkeit wir aus der Arbeit Linebargers (50.) ersehen. Wir kennen bisnun keine Mischungskurve, die sich der einfachen Mischungsregel für Viskositäten, sei es nach Gewichts- oder sei es nach Molenbrüchen, streng linear anschlösse. Daraus erkennen wir sofort, daß mindestens eine der gemachten Voraussetzungen nicht stimmt: entweder ist die Viskosität im Sinne des dritten Teiles dieser Arbeit eine unsachgemäß definierte Eigenschaft oder aber es sind unsere Annahmen über die Unveränderlichkeit der Molargewichte unzutreffend (wenn wir von den Gewichtsbrüchen ganz absehen wollen). Aber wir sind jetzt in unserer Erkenntnis weiter fortgeschritten: es hat sich gezeigt, daß dort, wo die zugesetzte Flüssigkeit wirklich aus gleichartigen Molekeln zu bestehen scheint, nämlich im Zustand großer Verdünnung, annähernd lineare Einwirkung besteht. Man wird diese Verhältnisse noch eingehender untersuchen müssen, um festzustellen, ob sich hieraus nicht vielleicht eine Methode zur Bestimmung von Molargewichten ergäbe, analog der kryoskopischen und ebullioskopischen. Diese Linearität tritt umso stärker hervor, je mächtiger das Maximum oder Minimum ist, zu dem durch Komplexspaltung oder Verbindung die beiden Zweige der Kurve führen. Daß diese Linearität oft bis zu ziemlich erheblichen Konzentrationen des gelösten Stoffes reicht, erkennt man sofort aus den Kurven der Beilage. Und dieser Umstand hat gewiß viel dazu beigetragen, daß Dunstan in manchen Kurven Unstetigkeiten gefunden zu haben glaubte. Aber, wie dem auch sein mag, eines ergibt sich wohl aus der Form dieser Kurven von selbst: daß wir zu ihrer theoretisch genügenden Einordnung — oder, was mir dasselbe zu sein scheint, zu ihrer genügenden empirischen Formulierung für den Grenzfall vollkommenster Experimentierkunst — nicht mit einer einzigen Konstanten ausreichen werden. In welchem Lichte diese Verhältnisse bei sogenannten »normalen« Kurven erscheinen werden, ist freilich nicht sicher; ob mir der Nachweis gelungen ist, daß zwischen Kurven mit ausgezeichneten Punkten und schwach konvexen (oder konkaven) Kurven kein prinzipieller Unterschied besteht, muß ich fremder Beurteilung überlassen. Sicher ist nur, daß bei Kurven, deren Krümmung nicht dazu ausreicht, einen ausgezeichneten Punkt zu bilden, sich auch das Auffallende in ihrer Zusammenfügung aus

zwei Stücken verdünnter Lösungen und einem stark gekrümmten mittleren Teil abschwächen wird.

Die theoretische Erkenntnis, daß es zwei Stoffe sind, deren verschiedenartige Wirkungsweise in der Formel ihrer Mischung berücksichtigt werden muß, hat nach einigen weniger gelungenen Versuchen, die Viskosität von Mischungen durch die Formeln[1])

$$\text{III.} \quad \eta = v_1 \eta_1 + v_2 \eta_2$$

$$\text{IV.} \quad \log \eta = v_1 \log \eta_1 + v_2 \log \eta_2$$

$$\text{V.} \quad \frac{1}{\eta} = v_1 \frac{1}{\eta_1} + v_2 \frac{1}{\eta_2}$$

auszudrücken, wobei v_1 und v_2 Volumprozente bedeuten, zuerst Lees (49.) dadurch zum Ausdruck gebracht, daß er die gegenseitige Einwirkung zweier Flüssigkeiten durch eine jedem einzelnen Paar von Stoffen spezifische Konstante zu fassen suchte, indem er schrieb:

$$\eta^n = v_1 \eta_1^n + v_2 \eta_2^n.$$

Da es ihm aber nicht gelungen ist, seine spezifischen Konstanten n so zu definieren, daß sie uns vor allem Experimentieren gegeben wären, sind wir gezwungen, für eine etwas vergrößerte Genauigkeit eine willkürliche und erst experimentell zu ermittelnde Konstante in den Kauf zu nehmen. Es dürfte daher zweckmäßig sein, die Ableitung einer Mischungsformel hieher zu setzen, die keine neue Konstante enthält und sich dennoch in den meisten Fällen der Erfahrung besser anschließt, als die ersten drei Formeln von Lees.

Bei »normalen« Stoffen, das heißt solchen, die miteinander gemischt eine nur schwach gekrümmte Viskositätskurve ergeben, setze sich die Fluidität der Mischung $\varphi = \frac{1}{\eta}$ aus der ihrer Komponenten additiv zusammen. Die Fluidität sei definiert als die in der Zeiteinheit unter gleichen Drucken ausgeflossene Menge und diese werde in Molen gezählt unter der Annahme, daß Gleichheit der Fluidität der Gleichheit der ceteris paribus ausgeflossenen Molzahlen entspreche. Im Gemisch hat dann Stoff 1. die Partialfluidität

$$\varphi_1 \cdot \overset{v_1}{N_1},$$

[1]) Die ungewöhnliche Numerierung geschah den folgenden Tabellen zuliebe.

wenn v_1 seine Molzahl in der Volumeinheit (1 cm^3) des Gemisches bedeutet, N_1 die in der reinen Flüssigkeit. Berücksichtigen wir die beim Mischen eintretende Volumänderung, so ist die Molzahl für das gleiche Volum eine andere, nämlich

$$\varphi_1 \cdot \frac{v_1}{N_1} \cdot \frac{d_1}{d},$$

wenn d und d_1 die Dichten der Mischung und des reinen Stoffes bezeichnen. Ist das Molargewicht des Stoffes in der Lösung dasselbe wie im reinen Zustande, was bei »normalen« Stoffen ja angenähert der Fall sein wird, so ist

$$\frac{v_1}{N_1} = \frac{g_1}{G_1} \text{ (Verhältnis der Gewichtsmengen).}$$

Da aber stets 1 cm^3 betrachtet wird, so ist $G_1 = d_1$ und $\frac{g_1}{d} = a$, der Gewichtsbruch des Stoffes 1. im Gemisch. Für den anderen Stoff gilt das gleiche, also ist

$$\varphi_1 \cdot \frac{g_1}{d} \cdot \frac{d_1}{d_1} = \varphi_1 a \text{ und } \varphi_2 \cdot \frac{g_2}{d} \cdot \frac{d_2}{d_2} = \varphi_2 (1 - a),$$

also

$$\text{I.} \quad \varphi = \varphi_1 a + \varphi_2 (1 - a).$$

Unsere Formel bringt also unter der Annahme konstanter Molargewichte lineare Fluidität nach Gewichtsprozenten. Wie weit sich diese Formel bei den betrachteten »normalen« Kurven der Erfahrung besser anschließt als die Linearität nach Viskositäten (Linebarger) und die ersten drei Formeln von Lees, sollen die folgenden Tabellen zeigen.

Legenda:

a	Gewichtsprozente des erstgenannten Stoffes,
φ gef.	reziproker Wert der experimentell gefundenen Viskosität,
φ ber.	Fluidität, nach unserer neuen Formel berechnet,
f_1	prozentueller Fehler nach dieser Formel,
f_2	» » » Linebarger,
f_3	» » » Lees' Formel III,
f_4	» » » » » IV,
f_5	» » » » » V.

Benzol-Äther ($\varphi_1 = 167{\cdot}0$, $\varphi_2 = 434{\cdot}8$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·2858	354·6	358·2	+1	—16	+18	+4	—3
0·5692	276·2	282·3	+2	—17	+17	+5	—6
0·7569	228·3	232·1	+2	—15	+14	+5	—5

Benzol-Schwefelkohlenstoff ($\varphi_1 = 167{\cdot}0$, $\varphi_2 = 279{\cdot}3$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·0887	266·0	269·3	+1	−1	+3	+1	0
0·3486	224·2	238·9	+7	−4	+4	0	−3
0·7589	188·8	194·1	+6	+1	+2	0	−2

Benzol-Nitrobenzol ($\varphi_1 = 167{\cdot}0$, $\varphi_2 = 54{\cdot}5$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·1439	70·6	70·6	0	−17	+13	+5	−7
0·3761	98·3	95·1	−3	−36	+25	+8	−6
0·8005	146·8	144·6	−2	−24	+16	+4	−2

Toluol-Äthylbenzoat ($\varphi_1 = 185{\cdot}5$, $\varphi_2 = 51{\cdot}2$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·1528	67·0	71·7	+7	−16	+ 7	+4	− 1
0·4732	106·7	114·8	+8	−37	+30	+6	−12
0·7617	147·2	153·3	+4	−23	+22	+3	− 7

Toluol-Terpentin ($\varphi_1 = 185{\cdot}5$, $\varphi_2 = 74{\cdot}5$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·0679	83·9	82·0	−2	− 7	+ 8	+ 6	+2
0·2065	102·2	97·4	−5	−17	+20	+14	+5
0·5370	136·2	134·1	−2	−20	+30	+17	+6
0·7509	164·7	157·8	−4	−18	+21	+12	+4

Nitrobenzol-Äthylazetat ($\varphi_1 = 54{\cdot}5$, $\varphi_2 = 230{\cdot}4$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·2290	171·8	189·9	+11	−24	+18	−3	−13
0·5610	112·5	132·8	+18	−39	+26	−2	−22
0·7553	83·0	97·5	+18	−30	+17	−2	−15

Toluol-Schwefelkohlenstoff ($\varphi_1 = 184{\cdot}8$, $\varphi_2 = 279{\cdot}3$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·0723	270·5	272·0	+1	−2	+2	+1	+1
0·3999	240·0	241·0	0	−2	+7	+5	+3
0·6324	213·0	209·6	−2	−1	+4	+3	+1

Äther-Schwefelkohlenstoff ($\varphi_1 = 434{\cdot}8$, $\varphi_2 = 279{\cdot}3$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·1310	295·5	299·4	+1	—1	—2	—4	—5
0·3437	326·5	332·7	+2	—2	—3	—6	—8
0·6276	371·8	357·3	—4	—3	—3	—5	—6

Chlorkohlenstoff-Chloroform ($\varphi_1 = 113{\cdot}2$, $\varphi_2 = 185{\cdot}2$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·1927	175·6	171·1	—3	— 7	+ 6	+4	+2
0·5728	151·8	143·8	—5	—12	+11	+8	+5
0·8117	131·4	126·8	—3	— 7	+ 7	+5	+3

Benzol-Toluol ($\varphi_1 = 167{\cdot}0$, $\varphi_2 = 184{\cdot}8$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·1099	180·2	182·4	+1	+1	—	—	—
0·3059	179·2	179·4	0	0	—	—	—
0·6658	172·7	173·2	0	0	—	—	—
0·9156	168·4	168·5	0	0	—	—	—

Benzol-Chlorkohlenstoff ($\varphi_1 = 167{\cdot}0$, $\varphi_2 = 113{\cdot}2$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·1373	123·7	121·0	—2	—4	—	—	—
0·4078	141·5	135·3	—4	—9	—	—	—
0·5860	151·5	144·8	—4	—8	—	—	—

Benzol-Äthylazetat ($\varphi_1 = 167{\cdot}0$, $\varphi_2 = 230{\cdot}4$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·1559	226·2	220·5	—3	—4	—	—	—
0·5140	205·3	197·8	—4	—6	—	—	—
0·8080	181·5	179·1	—1	—3	—	—	—

Benzol-Chloroform ($\varphi_1 = 167{\cdot}0$, $\varphi_2 = 185{\cdot}2$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·0697	183·2	183·9	0	0	—	—	—
0·2301	179·5	181·0	+1	+1	—	—	—
0·7278	172·1	171·9	0	0	—	—	—
0·8583	170·4	169·5	—1	0	—	—	—

Toluol-Äthylazetat ($\varphi_1 = 185{\cdot}5$, $\varphi_2 = 216{\cdot}5$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·1571	214·6	211·6	—1	—2	—	—	—
0·4530	207·9	202·4	—3	—3	—	—	—
0·7126	196·5	194·4	—1	—2	—	—	—

Äthylazetat-Äthyljodid ($\varphi_1 = 230{\cdot}4$, $\varphi_2 = 173{\cdot}3$).

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·2180	245·1	182·7	—26	—26	—	—	—
0·6743	216·5	202·5	— 7	— 8	—	—	—

Benzol-Chlorkohlenstoff ($\varphi_1 = 255{\cdot}7$, $\varphi_2 = 171{\cdot}8$).
60°. T. R.

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·224	198·8	190·7	—4	—	+3	+1	—1
0·438	219·3	208·6	—5	—	+3	+2	—1
0·677	237·0	228·6	—4	—	+2	+1	—1

Schwefelkohlenstoff-Methyljodid ($\varphi_1 = 233{\cdot}1$, $\varphi_2 = 168{\cdot}9$).
0°. T. R.

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·216	193·1	182·8	—5	—	+4	+3	+1
0·388	207·5	193·8	—7	—	+5	+3	+2
0·481	213·2	199·8	—7	—	+4	+3	+2
0·681	222·7	212·6	—5	—	+3	+4	+1
0·824	228·3	221·7	—3	—	+2	+1	+1

Anilin-Benzol ($\varphi_1 = 22{\cdot}4$, $\varphi_2 = 153{\cdot}9$). W.

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·20	119·0	127·6	+ 7	—	+57	+ 8	— 9
0·50	72·5	88·1	+22	—	+75	+14	—22
0·80	36·9	48·7	+32	—	+33	+ 7	—29

Alkohol-Äther ($\varphi_1 = 78{\cdot}4$, $\varphi_2 = 387{\cdot}6$). W.

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·25	277·8	310·3	+12	—	+39	+5	—12
0·50	186·2	233·0	+25	—	+39	+4	—22
0·75	121·4	155·7	+28	—	+22	+7	—24

Schwefelkohlenstoff-Äther ($\varphi_1 = 270{\cdot}3$, $\varphi_2 = 387{\cdot}6$). W.

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·125	371·7	373·0	0	—	—1	—1	—2
0·25	362·3	358·3	—1	—	0	—1	—2
0·50	334·4	328·9	—2	—	0	—2	—3
0·667	312·5	309·4	—1	—	—1	—2	—4

Alkohol-Benzol ($\varphi_1 = 78{\cdot}4$, $\varphi_2 = 156{\cdot}0$). W.

a	φ gef.	φ ber.	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
0·50	102·4	117·2	+15	—	+17	+11	—5

Die experimentellen Daten dieser Tabellen sind zum größten Teil den Messungen Linebargers (50.) bei 25° entnommen. Es folgen zwei Kombinationen nach Thorpe und Rodger (60.) bei 60° und 0°, die letzten vier Reihen sind wieder bei 25° gemessen, und zwar von Wijkander.

Aus meiner Zusammenstellung entnimmt man wohl ohne Mühe, daß es die neue Formel I. und die alte IV., die logarithmische, sind, die sich in den meisten Fällen den experimentell bestimmten Werten am besten anschließen; bald entspricht die eine, bald die andere der Empirie besser. Nur in wenigen Fällen stehen beide hinter einer anderen Formel zurück; und diese bevorzugte Formel ist dann die Formel V. Man sieht hieraus sofort, daß sich zur empirischen Darstellung der Viskositätskurven binärer Lösungen weit besser jene Formeln eignen, die als primäre Funktion die Fluidität enthalten. Da aber auch diese immer reelle Abweichungen von der Empirie ergeben, können wir die im dritten Teil dieser Arbeit aufgeworfene Frage nach der theoretisch berechtigteren Variablen nicht entscheiden. Denn selbst wenn wir annehmen, daß die Mischungsgleichung in den einzelnen Fällen formell richtig aufgestellt sei, wissen wir doch nicht, ob die durch chemische oder physikalische Veränderungen in der Lösung notwendig gewordenen Korrekturen nicht doch so groß sind, daß sie vielmehr eine der stärker abweichenden Grenzformeln passend ergänzten. Und dies ist umso eher möglich, als die Viskosität eine überaus empfindliche Eigenschaft zu sein scheint und ihren Wert nicht nur durch Temperaturerhöhung — die Deutung dieses Einflusses bleibe vorläufig unberührt — sondern z. B. auch infolge der Anwesenheit fremder Molekeln in geringer Menge stark ändert,

was nicht nur aus dem steilen Ansteigen vieler Mischungskurven hervorgeht, sondern auch aus den verhältnismäßig bedeutenden Abweichungen der η-Werte voneinander, wenn sie zwar bei derselben Temperatur, aber an verschiedenen Präparaten »derselben« Flüssigkeit bestimmt wurden.

Insbesondere ist eine wohl fundamentale physikalische Ursache vorhanden, die Abweichungen, nicht nur von unserer, sondern von jeder Mischungsgleichung bewirken kann und muß. Sie liegt in der Erscheinung der Viskosität selbst.

Wenn irgendwie eine Zähigkeit gemessen wird, die Methode sei, welche man will, so erfolgt dabei eine Verschiebung von Teilen des Objektes gegeneinander. Alle Methoden kommen darauf hinaus, diese Verschiebung in vergleichbarer, möglichst einfacher und regelmäßiger Weise zu bewirken, und dies geschieht dadurch, daß man, der allgemein angenommenen Grundlage der Reibungstheorie entsprechend, parallele Verschiebung von Schichten herbeiführt. Wenn nun in einem zylindrischen Reibungsrohr eine Schicht an der anderen mit anderer Geschwindigkeit vorbeiströmt und dabei auf diese einen Zug ausübt, der die beiden Geschwindigkeiten einander anzunähern strebt, muß dieser Zug eine Längsdehnung bewirken und deren Größe wird von verschiedenen Umständen, ganz besonders aber von der Dehnbarkeit der Substanz, d. h. ihrem Kompressibilitätskoeffizienten[1]), abhängen. Sehen wir nun von anderen Umständen ganz ab, so müssen Fluidität und Kompressibilität einander proportional sein, setzen wir jene nur als sekundäre Faktoren an, die ihrem Werte nach hinter dem der Dehnung einigermaßen zurückstehen, so ist wenigstens Symbasie der beiden Eigenschaften zu erwarten. Die folgende Zusammenstellung, die nur darum nicht größeren Umfang hat, weil noch wenige brauchbare Daten für die Kompressibilitätskoeffizienten vorliegen, zeigt, daß diese Forderung im großen und ganzen erfüllt ist. Der Temperaturkoeffizient der Viskosität oder Fluidität läuft in entgegengesetzter Richtung; das heißt, er nimmt in der fortlaufenden Reihe zu, die anderen nehmen ab. Die benutzten Daten beziehen sich auf etwa 20°; sie sind hier teils aus Gründen der Übersichtlichkeit, teils wegen geringer quantitativer Genauigkeit nicht wiedergegeben.

---

[1]) Daß die Dilatation unter Zugwirkung nur dem Vorzeichen nach von der Kompression durch Druck verschieden ist, dürfte wohl jetzt nicht mehr bezweifelt werden können (vgl. dazu die Zitate bei Ritzel, 174.).

Kompressibilität	Fluidität	Temperaturkoeffizient der Viskosität
Pentan	Pentan	Pentan
Äther	Äther	Äther
Hexan	Hexan	—
Azeton	Azeton	Azeton
Methylazetat	Methylazetat	Chloroform
Äthylazetat	Äthylazetat	Chlorkohlenstoff
Chloroform	Chloroform	Methylazetat
Chlorkohlenstoff	Toluol	Äthylazetat
Benzol	Benzol	Nitrobenzol
Toluol	Chlorkohlenstoff	Benzol
Essigsäure	Essigsäure	Toluol
Nitrobenzol	Wasser	Essigsäure
Wasser	Nitrobenzol	Wasser
Anilin	Quecksilber	Anilin
Glyzerin	Anilin	Glyzerin
Quecksilber	Glyzerin	—

Schwefelkohlenstoff und einige Substanzen von auffallend geringer Beweglichkeit fallen aus der Reihe völlig heraus; überhaupt scheint große Fluidität wohl eine große Kompressibilität zu erfordern, während das andere Ende der Reihe an analoge Bedingungen weniger streng gebunden ist. Wir werden darauf noch zu sprechen kommen. Zu bemerken wäre noch, daß die Stellung des Quecksilbers in der Fluiditätsreihe zweifelhaft ist, da es Glas nicht benetzt und man daher nicht weiß, ob es auch wirklich seine innere Reibung ist, die man mißt.

Ohne an dieser Stelle auf die quantitative Formulierung des Problems einzugehen, können wir hier doch behaupten, daß die Grundannahme bestätigt ist. Hiedurch erfährt der auf den ersten Blick schwer zu begreifende Zusammenhang zwischen Gaslöslichkeit und Viskosität, den L. Winkler (194.) entdeckt hat, eine Aufklärung. Es ist nicht leicht zu verstehen, wie eine statische Eigenschaft eines Mehrstoffsystems, die Gaslöslichkeit, mit einer dynamischen Eigenschaft des einen der Stoffe, der Viskosität, die doch allem Anschein nach bei der Auflösung von Gasen gar nicht zur Geltung kommt, in engem Konnex stehen könne. Aber die Gaslöslichkeit ist mit der Kompressibilität des Lösungsmittels in nahem Zusammenhang, d. h. die fragliche statische Eigenschaft

des Mehrstoffsystems ist mit einer statischen Eigenschaft einer der Komponenten gesetzmäßig verknüpft. Nun wird durch die neue Beziehung eine statische Eigenschaft eines Stoffes, die Kompressibilität, mit einer dynamischen Eigenschaft desselben Stoffes, der Viskosität, verbunden, folglich muß rein algebraisch eine Beziehung der Gaslöslichkeit zur Viskosität bestehen.

Man kann nun aber weitergehen und fragen: wenn verschiedene Stoffe sich nach verschiedenen Eigenschaften in gleiche Reihenfolge ordnen lassen, in welchem Zusammenhange steht dann die chemische Konstitution, bezw. das chemische Verhalten eines Stoffes zu der Einwirkung, die er erfahren muß, wenn er jene Eigenschaften zeigen soll, speziell wenn man ihn einem allseitigen (Dilatation) oder streifenden (Ausfluß) Zuge unterwirft? Denn natürlich muß die chemische — besser gesagt, chemisch-physikalische — Formel, durch die man die Konstitution ausdrücken will, jenen Eigenschaften so gut wie möglich Rechnung tragen.

Es wäre möglich, das auf Grund irgendeiner statischen oder kinetischen Molekulartheorie zu erklären, indem man die Dehnung mit der molekularen Massenattraktion in Zusammenhang brächte, und die van der Waalssche Theorie hat ja auch wenigstens die Kompressibilität chemisch einheitlicher flüssiger Stoffe auf diese Weise darstellen können. Aber es erscheint nicht nur erlaubt, sondern auch zweckmäßig, eine andere Vorstellung von diesen Zusammenhängen zu bilden.

Betrachtet man wieder die Tabelle, so zeigt sich, daß an einem Ende wesentlich die sogenannten »normalen«, am anderen Ende meist die abnormen, gemeinhin als assoziiert geltenden Stoffe stehen. Die Tatsache dieser Verschiedenheit ist nicht neu, man hat bekanntlich angenommen, daß jenen Stoffen, wenn sie normal wie die anderen sein sollten, ein anderes Molargewicht zukommen müßte, daß also ihre chemische Formel anders laute, als sonst angenommen wird. Das kann nun eine Molekulartheorie durch abnorme Werte von Attraktionskoeffizienten (van der Waals' a) ausdrücken, man kann aber auch folgende Vorstellung bilden.

Das Wesentliche ist das Vorhandensein verschiedener, ineinander umwandelbarer Stoffarten[1]). Wenn eine von diesen stark prävaliert und deren Beständigkeitskonstante — die Gleichgewichts-

[1]) D. h., der abnorme Stoff verhält sich wie eine tautomere Substanz (s. oben).

konstante — sehr groß und auch wenig temperaturempfindlich ist, so verhält sich der Stoff wie ein gewöhnlicher normaler Stoff. Benzol z. B. braucht nicht gerade das am Dampfe beobachtete Molargewicht zu haben, sondern kann auch etwa auf das Zehn- und Zwanzigfache polymerisiert sein. Auch in diesem Falle wird es sich wie ein »normaler« Stoff verhalten, solange das Verhältnis zwischen den verschiedenen, als seine Komponenten angenommenen Molekelarten sich nicht verschiebt. Das wird unter den angenommenen Verhältnissen der Fall sein. Ist aber der Stoff zwar zum Teil polymer, aber so, daß einfacher und polymerer Stoff oder, allgemeiner, die verschiedenen Komplexstufen in ihren relativen Mengen nicht wesentliche Unterschiede aufweisen, so wird der Stoff sich äußeren Einwirkungen gegenüber nicht wie eine tote Masse, sondern wie ein umwandlungsfähiges System verhalten, und wenn man ihn komprimiert, wird seine molare räumliche Konzentration durch partielle Umwandlung einer Komplexstufe vermehrt, im anderen Falle vermindert werden. Das erfordert aber Arbeitsleistung, während bei den anderen Flüssigkeiten eine solche nicht nötig ist, weil da die äußere Einwirkung eben keine erhebliche Verschiebung der Konzentration der Hauptmasse bewirkt. Wo nun eine solche Veränderung überhaupt erfolgen kann, da muß die Wirkung des äußeren Zwanges vermindert werden. Eine Dehnung der flüssigen Substanz durch den bei einer Viskositätsmessung ausgeübten Zug muß, wenn eine Umwandlung erfolgen kann, auf Abschwächung der Zugwirkung, also Verzögerung der Bewegung, hinwirken. Untersuchung bei einer anderen Temperatur kann diese akzessorische Erscheinung verstärken oder vermindern, je nach dem Temperatureinfluß auf die Gleichgewichtsverhältnisse. Man wird also schließen, daß in solchen Fällen die Reibung allein keinen Aufschluß über das Verhalten des veränderlichen Stoffes geben wird, weder, wenn er rein, noch eventuell auch, wenn er mit einem anderen verdünnt ist, weil der Reibungsvorgang selbst eine Änderung bewirkt, und daraus folgt zweierlei. Erstens müssen Stoffe mit kleiner Viskosität stark kompressibel sein — das ist wohl sicher der Fall — während sehr zähe Stoffe wahrscheinlich nicht sehr kompressibel sein werden. Zweitens müssen jene untereinander besser der Mischungsregel folgen als die anderen. Auch das ist sehr häufig bestätigt und die nicht sehr zahlreichen Ausnahmen sind entweder durch falsche Wahl der Funktion (vgl. dritten Teil) oder durch gegenseitige chemische Einwirkung (Ver-

bindung) zu erklären. Endlich können zwei abnorme Stoffe, ineinander gelöst, infolge zufälliger Kompensation normales Verhalten nach der Mischungsregel zeigen.

Wollen wir nun unsere Gleichung I. als Führer benutzen, so ließe sich zunächst wohl nur der Veränderlichkeit des Molargewichtes Rechnung tragen. In erster Annäherung wäre dann nach unserer Ableitung, wenn M_1' und M_2' die jeweiligen Molargewichte in der Lösung bezeichnen, während M_1 und M_2 die der reinen Stoffe sind,

$$\varphi = \varphi_1 \cdot a \cdot \frac{M_1'}{M_1} + \varphi_2 \cdot (1 - a) \frac{M_2'}{M_2}.$$

Wollte man auch für stark dissoziierende Stoffe eine streng giltige Formel aufstellen, so müßte man berücksichtigen, daß jede Komplexstufe mit anderer Fluidität in die Gleichung eintritt, und etwa unter der Annahme zweier Komplexstufen in jeder Komponente schreiben

$$\varphi = \varphi_1' a' + \varphi_1'' a'' + \varphi_2' b' + \varphi_2'' b'',$$

wobei $a' + a'' = a$ und $b' + b'' = (1 - a)$. Zwischen a', a'', b' und b'' müßte dann ein zahlenmäßig greifbares Gleichgewicht bestehen. Versuche, Fluiditäten in dieser Weise darzustellen, liegen noch nicht vor und es wäre ihnen heute wohl auch kein großer Erfolg beschieden, da sich Fluiditäten noch nicht mit so großer Genauigkeit bestimmen lassen, daß sie bei der Auflösung von Gleichungen nach mehreren Unbekannten, wie sie hier erforderlich wäre, gute Werte liefern könnten, zumal da ihre relativen Fehler in ihren Differenzen vervielfacht zum Vorschein kämen.

Zusammenfassung.

1. Elf binäre Mischungsreihen wurden neu gemessen, jede bei zwei verschiedenen Temperaturen. Die Auswahl erfolgte im Hinblick auf vermutete Abnormitäten: diese wurden auch gefunden. Der Temperatureffekt war der erwartete, die einzige Ausnahme wurde erklärt.

2. Die Abweichungen von der Linearität der Mischungskurven wurden neben allgemein theoretischen Erörterungen durch Annahme abnormer chemischer Konstitution gedeutet (Assoziation, bezw. Spaltung eines Stoffes, Verbindung zweier Stoffe miteinander).

3. Diese Deutung reicht qualitativ zu, kann aber bei der Viskosität nicht quantitativ verwertet werden, weil diese so empfindliche Eigenschaft vermutlich durch Umstände kompliziert wird, die in der Messungsweise selbst liegen (Vergleich mit anderen Eigenschaften). Erklärung dieser Komplikation durch eine Vorstellung, die Viskosität mit Kompressibilität verknüpft.

Anhang.

1. Charakter der Mischungskurven einer Reihe von Kombinationen nach verschiedenen Eigenschaften.

2. Zusammenstellung — freilich kein erschöpfendes Verzeichnis — der einschlägigen Literatur, vornehmlich über vollständige Mischungskurven, ungefähr des letzten Jahrzehntes. Soweit zugänglich, bei der Verfassung dieser Arbeit berücksichtigt.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, Herrn Professor Le Blanc für sein fortdauerndes Wohlwollen und reges Interesse meinen besten Dank auszusprechen. Besonders verpflichtet fühle ich mich Herrn Privatdozenten Dr. Drucker, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung ich diese Arbeit ausgeführt habe.

In den folgenden Tabellen beziehen sich die Prozentzahlen und Molenbrüche auf die erstgenannte Komponente.

Kombination	Viskosität	Dampfdruck, bezw. Siedepunkt	Erstarrungskurve	Kapillarität	Kompressibilität	Sonstiges
Wasser-Schwefelsäure	21. Min. 5%, Max. 15%	134. Min. 1·3%	68. Max. $\frac{2}{1}$ u. $\frac{4}{1}$	176. Max. 55%	—	46. Ausd.-Koeff. Max. $\frac{1}{1}$
-Salpetersäure	47. Max. 35%	134. Min. $\frac{1}{2}$	47. Max. $\frac{1}{1}$ u. $\frac{3}{1}$	176. normal	—	—
-Überchlorsäure	64. Max. $\frac{3}{4}$	135. Min.	—	—	—	—
-Ameisensäure	62. normal	136. Min. 22·5%	70. normal	165. normal	—	—
-Essigsäure	15. Max. $\frac{1}{1}$	133. normal	70. normal	176. normal	165. Min.	186. Diel. Min. 45%
-Propionsäure	62. Max. $\frac{1}{1}$	—	70. normal	165. normal	—	178. Diel. normal
-Buttersäure	62. Max. $\frac{1}{1}$	123. Max.	—	165. normal	—	—
-Methylalkohol	15. Max. $\frac{2}{1}$ u. $\frac{3}{1}$	123. normal	—	175. normal	—	178. Diel. normal
-Äthylalkohol	40. Max. $\frac{1}{1}$	159. Max. 4·43%	94. normal	175. normal	—	183. Diel. normal
-Propylalkohol	16. Max. $\frac{2}{1}$	159. Max. $\frac{4}{3}$	—	—	—	186. Diel. normal
-Azeton	40. Max. 60%	152. normal	—	—	—	178. Diel. normal
-Pyridin	22. Max. $\frac{3}{1}$	164. Max. 77%	67. Max. $\frac{2}{1}$ u. $\frac{6}{1}$ (?)	—	—	—
Essigsäure-Benzol	16. Min. $\frac{1}{5}$	164. normal	69. normal	176. Min. $\frac{3}{1}$	174. Max. $\frac{3}{2}$	—
-Toluol	—	164. Max. $\frac{1}{3}$	—	—	174. Max. $\frac{1}{1}$	—
Methylalkohol-Äthylalkohol	41. normal	118. normal	—	—	—	186. Diel. normal
— -Azeton	40. normal	119. Max. $\frac{1}{4}$	—	—	—	—
Äthylalkohol-Azeton	40. normal	155. normal	—	—	—	—

Kombination	Viskosität	Dampfdruck, bezw. Siedepunkt	Erstarrungskurve	Kapillarität	Kompressibilität	Sonstiges
Äthylalkohol-Schwefelkohl.	15. normal	101. Max. 11·5%	—	—	—	184. Diel. normal
-Benzol	15. Min. $\frac{1}{9}$	160. Max. $\frac{4}{5}$	—	174. normal	174. normal	—
Propylalkohol-Benzol	16. Min. $\frac{1}{1\frac{1}{2}}$ (?)	159. Max. 16·9%	—	—	—	184. Diel. normal
Äther-Chloroform	—	—	—	176. normal	—	184. Max. 30% Diel.
-Schwefelkohlenstoff	50. normal	—	—	176. normal	—	—
-Benzol	31. normal	118. normal	—	176. normal	—	182. Diel. normal
Azeton-Chloroform	(Drucker) Max.	119. Min. 20%	—	176. normal	—	—
-Benzol	—	118. normal	—	176. normal	—	178. Diel. normal
Chloroform-Chlorkohlenst.	50. normal	119. normal	—	—	—	182. Diel. normal
-Schwefelkohl.	—	—	—	176. normal	—	182. Diel. normal
-Methylazetat	—	137. Min.	—	—	174. normal	—
Chlorkohlenstoff-Benzol	—	164. normal	—	—	—	182. Diel. Min. $\frac{1}{1}$
Benzol-Toluol	31. normal	162. normal	—	176. normal	—	—
-Nitrobenzol	50. normal	—	69. normal	174. normal	174. normal	184. Diel. normal
Toluol-Nitrobenzol	—	—	—	174. normal	174. normal	184. Diel. normal
Anilin-Phenol	83. Max.	—	77. Max. $\frac{1}{1}$	83. Unstet. $\frac{1}{1}$	—	—
-m-Kresol	83. Max. (wenig A.)	—	80. Max. $\frac{1}{1}$	83. Unstet. $\frac{1}{1}$	—	—
-Nitrobenzol	83. Min. (wenig A.)	—	78. normal	—	—	—

Verzeichnis der benützten literarischen Quellen.

Viskosität.

1.	K. Arndt	Z. f. El. 13. 578. 1907.
2.	A. Batschinski	Bull. Soc. Imp. Moscou, I. 1901.
3.	»	Bull. Soc. Imp. Moscou, II. 1902.
4.	»	Z. ph. Ch. 37. 214. 1901.
5.	K. Beck	Z. ph. Ch. 48. 641. 1904.
6.	» , K. Ebbinghaus	Z. ph. Ch. 58. 409. 1907.
7.	» , » , W. Treitschke	Z. ph. Ch. 58. 425. 1907.
8.	J. Bell, F. Cameron	J. Phys. Ch. 10. 658. 1906.
9.	C. Birgham, H. Jones	Am. Ch. J. 34. 484. 1905.
10.	»	Am. Ch. J. 35. 195. 1906.
11.	» , L. Mac Master	Z. ph. Ch. 57. 193., 257. 1906.
12.	A. Blanchard	J. Am. Ch. S. 26. 1315. 1904.
13.	E. Bose	Phys. Z. 9. 707. 1908.
14.	Ch. Carroll	Am. Ch. J. 36. 594. 1906.
15.	A. Dunstan	Z. ph. Ch. 49. 590. 1904.
16.	»	Z. ph. Ch. 51. 732. 1905.
17.	»	Z. ph. Ch. 56. 370. 1906.
18.	» , W. Jemmet	Proc. Ch. Soc. 215. 1903.
19.	»	J. Ch. Soc. 85. 817. 1904.
20.	»	J. Ch. Soc. 87. 11. 1905.
21.	» , R. Wilson	J. Ch. Soc. 91. 83. 1907.
22.	» , F. Thole, J. Hunt	J. Ch. Soc. 91. 1728. 1907.
23.	» »	J. Ch. Soc. 93. 561. 1908.
24.	» , F. Thole	J. Ch. Phys. 7. 204. 1909.
25.	» , »	J. Ch. Soc. 95. 1556. 1909.
26.	Ch. Fawsitt	Proc. Ch. S. 24. 146.
27.	»	Proc. Roy. S. 25. 51. 1904.
28.	»	J. Ch. Soc. 93. 1004. 1908.
29.	»	J. Ch. Soc. 93. 1299. 1908.
30.	A. Findlay	J. Ch. Soc. 87. 1503. 1905.
31.	F. Getman	J. Ch. Phys. 4. 386. 1906.
32.	»	J. Ch. Phys. 5. 344. 1907.
33.	»	J. Ch. Phys. 6. 577. 1908.
34.	»	J. Am. Ch. S. 30. 721. 1908.
35.	»	J. Am. Ch. S. 30. 1077. 1908.

36. P. Guye, L. Friderich	Bull. Soc. Chim. (3) 19. 164. 1898.
37. C. Guye, S. Mintz	Arch. Sc. Gen. (4) 26. 136., 263. 1908.
38. H. Hartley, N. Thomas, M. Applebey	J. Ch. Soc. 93. 538. 1908.
39. H. Jones, L. Mac Master	Am. Ch. J. 36. 325. 1906.
40. » , E. Birgham, L. Mac Master	Z. ph. Ch. 57. 193., 257. 1906.
41. H. Jones, W. Veazey	Z. ph. Ch. 61. 641. 1908.
42. » , »	Am. Ch. J. 37. 405. 1907.
43. » , R. Schmidt	Am. Ch. J. 42. 37. 1909.
44. » , G. Mahin	Z. ph. Ch. 69. 389. 1909.
45. H. Kamerlingh-Onnes	Verhdlg. XXI. 1881. Amst.
46. R. Kremann, R. Ehrlich	W. Mtsh. 28. 831. 1907.
47. » , F. Küster	Anorg. 41. 1. 1904.
48. H. Kruyt	Z. ph. Ch. 64. 513. 1908.
49. C. Lees	Phil. Mag. (6) 1. 123. 1901.
50. C. Linebarger	Am. J. Sc. 4. 331. 1896.
51. L. Pissarshewski, E. Karp	Z. ph. Ch. 63. 257. 1908.
52. L. Puccianti	Linc. Atti (5) 16. I. 754. 1907.
53. R. Reiger	Phys. Z. 8. 537. 1907.
54. L. Rotinjanz	Z. ph. Ch. 62. 609. 1908.
55. A. Sander	Dissert. Leipzig 1908.
56. C. Schall, W. van Rijn	Z. ph. Ch. 23. 329. 1897.
57. »	Z. ph. Ch. 29. 423. 1899.
58. »	Phys. Z. 7. 645. 1906.
59. B. Steele, D. Mac Intosh, E. Archibald	Z. ph. Ch. 55. 129. 1906.
60. T. Thorpe, J. Rodger	Proc. Ch. S. 1896/7. Nr. 175. 49.
61. » , »	Phil. Trans. A. 185. 397.
62. D. Tsakalotos	C. r. 146. 1146. 1908.
63. »	Bull. Soc. Chim. (4) 3. 234. 1908.
64. H. van Wyk	Anorg. 48. 1. 1905.
65. E. Varenne, L. Godefroy	C. r. 137. 993. 1903.
66. F. Walden	Z. ph. Ch. 55. 207. 1906.

Erstarrungspunkte.

67. E. Baud	C. r. 148. 96. 1909.
68. E. Biron	J. r. 31. 521. 1899.
69. A. Dahms	Wied. 54. 486. 1895.

70. A. Faucon — C. r. 148. 38. 1909.
71. » — C. r. 148. 1189. 1909.
72. » — Ann. Ch. Ph. (8) 19. 70. 1910.
73. R. Knietsch — Berl. Ber. 34. 4069. 1901.
74. R. Kremann, F. Küster — Anorg. 41. 1. 1904.
75. » — Berl. Ber. 39. 1022. 1906.
76. » — Z. f. El. 12. 259. 1906.
77. » — W. Mtsh. 25. 1215. 1904.
78. » — W. Mtsh. 25. 1271. 1904.
79. » — W. Mtsh. 26. 143. 1905.
80. » — W. Mtsh. 27. 91. 1906.
81. » , O. Rodinis — W. Mtsh. 27. 125. 1906.
82. » — W. Mtsh. 28. 7. 1907.
83. » , R. Ehrlich — W. Mtsh. 28. 831. 1907.
84. » — W. Mtsh. 28. 893. 1907.
85. » — W. Mtsh. 29. 863. 1908.
86. F. Lidbury — Z. ph. Ch. 39. 453. 1902.
87. B. Menschutkin — Ch. C. B. 1909. I. 909.
88. J. v. Narbutt — Z. ph. Ch. 53. 697. 1905.
89. F. Olivari — Linc. Atti (5) 17. II. 717. 1908.
90. M. Padoa — Linc. Atti (5) 13. I. 723. 1904.
91. E. Paternò, A. Mieli — Linc. Atti (5) 16. II. 153. 1907.
92. » » — Gazz. 37. II. 330. 1907.
93. J. Philip, S. Smith — J. Ch. Soc. 87. 1735. 1905.
94. R. Pictet, M. Altschul — Z. ph. Ch. 16. 18. 1895.
95. A. Ssaposchnikow — Z. ph. Ch. 49. 688. 1904.
96. A. Smits, S. Postma — Koninkl. Akad. Amst. 18. 94. 1910.
97. J. Tingle, H. Roelker — J. Am. Ch. S. 30. 822. 1908.

Siedepunkte und Dampfdrucke.

98. G. André — C. r. 125. 1187. 1897.
99. F. Auerbach, H. Barschall — Frbb. Kais. Ges. A. 22. 584. 1905.
100. E. Baur — Berl. Ber. 36. 4209. 1903.
101. M. Berthelot — Lieb. Ann. 128. 321. 1863.
102. E. Bose — Phys. Z. 8. 353. 1907.
103. » — Z. ph. Ch. 65. 458. 1909.
104. E. Büchner — Z. ph. Ch. 56. 257. 1906.
105. B. Burt — J. Ch. Soc. 85. 1339. 1904.
106. F. Caubet — C. r. 130. 828. 1900.

107.	F. Caubet	C. r. 131. 108. 1900.
108.	»	Z. ph. Ch. 40. 257. 1902.
109.	H. Carveth	J. Phys. Ch. 3. 193. 1899.
110.	»	J. Phys. Ch. 6. 237. 1902.
111.	»	J. Phys. Ch. 6. 321. 1902.
112.	E. Deussen	Anorg. 49. 297. 1906.
113.	J. Dito	Versl. Akad. Amst. 1902. 838.
114.	F. Dolezalek	Z. ph. Ch. 64. 727. 1908.
115.	A. Doroszewski, E. Polianski	J. r. 42. 109. 1910.
116.	J. Domke, W. Bein	Anorg. 43. 125. 1905.
117.	M. Ebersole	J. Phys. Ch. 5. 239. 1901.
118.	J. Haywood	J. Am. Ch. S. 21. 994. 1899.
119.	»	J. Phys. Ch. 3. 317. 1899.
120.	C. Holley	J. Am. Ch. S. 24. 448. 1902.
121.	» , J. Weaver	J. Am. Ch. S. 27. 1049. 1905.
122.	J. Kuenen, W. Robson	Phil. Mag. (6) 4. 116. 1902.
123.	D. Konowalow	Wied. Ann. 14. 34. 1881.
124.	»	J. Ch. Phys. 5. 1., 237. 1907.
125.	R. Lattey	J. Ch. Soc. 91. 1959., 1971. 1907.
126.	R. Lehfeldt	Z. ph. Ch. 29. 498. 1899.
127.	A. Makowiecki	J. r. 40. 216. 1908.
128.	»	Ch. C. B. 1908. II. 1567.
129.	A. Marshall	J. Ch. Soc. 89. 1350. 1906.
130.	W. Noyes, R. Warfel	J. Am. Ch. S. 23. 463. 1901.
131.	J. Pettit	J. Phys. Ch. 3. 349. 1899.
132.	N. Quint Gzn.	Z. ph. Ch. 39. 14. 1901.
133.	Ld. Rayleigh	Phil. Mag. (6) 4. 521. 1902.
134.	H. Roscoë	Lieb. Ann. 116. 203. 1860.
135.	»	Lieb. Ann. 121. 353. 1861.
136.	»	Lieb. Ann. 125. 319. 1863.
137.	G. Ryland	Am. Ch. J. 22. 384. 1899.
138.	A. Ssaposchnikoff	Ch. C. B. 1904. I. 1322.
139.	»	Ch. C. B. 1904. II. 396.
140.	»	Ch. C. B. 1904. II. 685.
141.	»	Ch. C. B. 1905. II. 381.
142.	»	Z. ph. Ch. 49. 697. 1904.
143.	»	Z. ph. Ch. 51. 609. 1905.
144.	»	Z. ph. Ch. 53. 225. 1905.
145.	F. Schreinemakers	Z. ph. Ch. 35. 459. 1900.
146.	»	Z. ph. Ch. 39. 485. 1902.

147. F. Schreinemakers — Z. ph. Ch. 40. 440. 1902.
148. » — Z. ph. Ch. 41. 331. 1902.
149. » — Z. ph. Ch. 47. 445. 1904.
150. » — Z. ph. Ch. 48. 257. 1904.
151. A. Taylor — J. Phys. Ch. 4. 290. 1900.
152. » — J. Phys. Ch. 4. 355. 1900.
153. » — J. Phys. Ch. 4. 675. 1900.
154. M. Terwogt — Anorg. 47. 203. 1905.
155. E. Thayer — J. Phys. Ch. 3. 36. 1899.
156. J. Wade — J. Ch. Soc. 87. 1656. 1905.
157. S. Young, E. Fortey — Proc. Ch. Soc. 18. 105. 1902.
158. » , D. Jackson — J. Ch. Soc. 73. 922. 1898.
159. » , E. Fortey — J. Ch. Soc. 81. 717. 1902.
160. » , » — J. Ch. Soc. 81. 739. 1902.
161. » — J. Ch. Soc. 81. 768. 1902.
162. » , » — J. Ch. Soc. 83. 45. 1903.
163. » — J. Ch. Soc. 83. 68. 1903.
164. J. v. Zawidzki — Z. ph. Ch. 35. 129. 1900.

Kapillarität.

165. K. Drucker — Z. ph. Ch. 52. 641. 1905.
166. v. Elditz — Versl. Akad. Amst. 1897. 18., 74.
167. L. Grunmach — Ann. d. Phys. (4) 28. 217. 1909.
168. H. Hartley, N. Thomas, M. Applebey — J. Ch. Soc. 93. 538. 1908.
169. E. Herzen — Arch. Sc. Genève (4) 14. 232. 1902.
170. N. Heschus — Ch. C. B. 1900. II. 410.
171. R. Kremann, C. Philippi — W. Mtsh. 29. 891. 1908.
172. R. Lattey — J. Ch. Soc. 91. 1959., 1971. 1907.
173. C. Linebarger — J. Am. Ch. S. 22. 5. 1900.
174. A. Ritzel — Z. ph. Ch. 60. 319. 1907.
175. J. Traube — J. prakt. Ch. 31. 177. 1885.
176. W. Whatmough — Z. ph. Ch. 39. 129. 1902.

Dielektrizitätskonstante.

177. W. Coolidge — Wied. Ann. 69. 125. 1899.
178. P. Drude — Z. ph. Ch. 23. 267. 1897.
179. H. Eggers — J. Phys. Ch. 8. 14. 1904.
180. P. Eversheim — Ann. d. Phys. (4) 8. 539. 1902.

181. N. Heschus	Ch. C. B. 1900. II. 410.
182. C. Linebarger	Z. ph. Ch. 20. 131. 1896.
183. W. Nernst	Z. ph. Ch. 14. 622. 1894.
184. J. Philip	Z. ph. Ch. 24. 18. 1897.
185. »	J. Ch. Soc. 87. 998. 1905.
186. C. Thwing	Z. ph. Ch. 14. 286. 1894.

Verschiedenes.

187. E. Baud, L. Gay (Kalorimetrie, Dichte)	Ann. Ch. Ph. (8) 17. 398. 1909.
188. E. Biron (Dichte)	J. r. 41. 569. 1909.
189. A. Doroszewski, S. Dworzančzyk (Refrakt.)	J. r. 41. 849. und 951. 1909.
190. A. Doroszewski, M. Roshdestwenski (Dichte)	J. r. 41. 977. und 1428. 1909.
191. A. Doroszewski (Kalorimetrie)	J. r. 40. 860. 1909.
192. A. Doroszewski (Kalorimetrie)	J. r. 41. 958. 1909.
193. F. Schwers (Dichte)	Rec. tr. ch. Pays-Bas 28. 261. 1909.
194. L. Winkler (Gasabsorption)	Z. ph. Ch. 55. 344. 1906.

Vita.

Der Verfasser dieser Abhandlung, Richard Kassel, mosaischer Konfession, wurde am 18. September 1882 als Sohn des Kaufmannes Paul Kassel zu Wien geboren. Er besuchte das von den hochwürdigen Benediktinerpriestern geleitete Schottengymnasium und maturierte dort 1901 mit Auszeichnung. Nach Ableistung seiner militärischen Dienstpflicht eignete er sich im zweiten chemischen Universitätslaboratorium zu Wien die elementaren Kenntnisse der Chemie an und setzte seit Oktober 1904 seine Studien an der Universität Leipzig fort. Hier ergänzte er zunächst seine Kenntnisse, legte das Verbandsexamen ab und arbeitete eine theoretisch begründete Berechnung der inneren Verdampfungswärme von Flüssigkeiten aus. Doch konnte er diese Arbeit nicht als Doktordissertation verwenden, da, wie sich zeigte, eine nur unwesentlich von dieser verschiedene Abhandlung im »Journal of physical chemistry« bereits veröffentlicht worden war (John Mills). So begann er nach ziemlich erheblichem Zeitverlust vorliegende Arbeit und vollendete sie nach Ablauf von etwa vier Semestern. Er besuchte Praktika und hörte Vorlesungen in Wien bei den Herren Professoren und Privatdozenten Billiter, Boltzmann, Exner, Franke, Herzig, Jodl, Lieben, Lippmann, Mache, Mertens, Pomeranz, Wegscheider und Wenzel, in Leipzig bei den Herren Professoren und Privatdozenten Bodenstein, Böttger, Des Coudres, Drucker, Freundlich, Heller, Lamprecht, Le Blanc, Luther, v. Oettingen, Ostwald und Wiener.

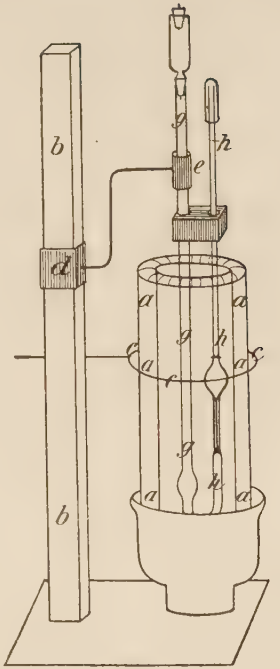


Fig. 1.

Zwei Fünfzehntel der natürlichen Größe.
(Linear).

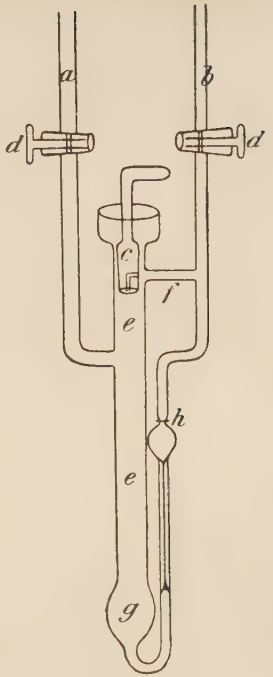


Fig. 2.

Zwei Neuntel der natürlichen Größe.
(Linear).

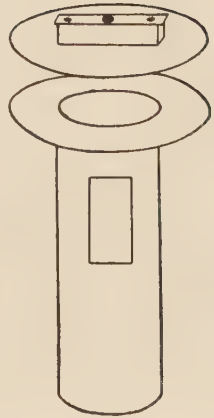


Fig. 3.

Zwei Fünfzehntel der natürlichen Größe.
(Linear).

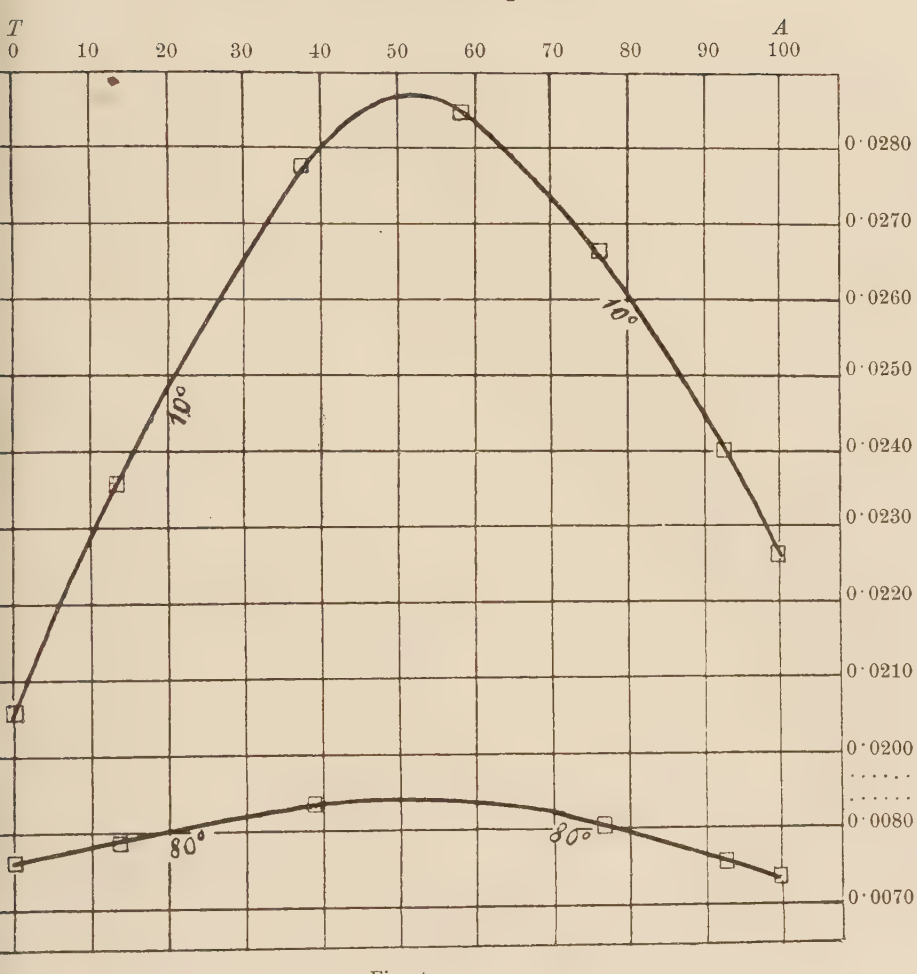

Tetrachloräthan-Azetophenon
T
A
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0·0280
0·0270
0·0260
0·0250
0·0240
0·0230
0·0220
0·0210
0·0200
0·0080
0·0070
10°
10°
80°
80°

Fig. 1.

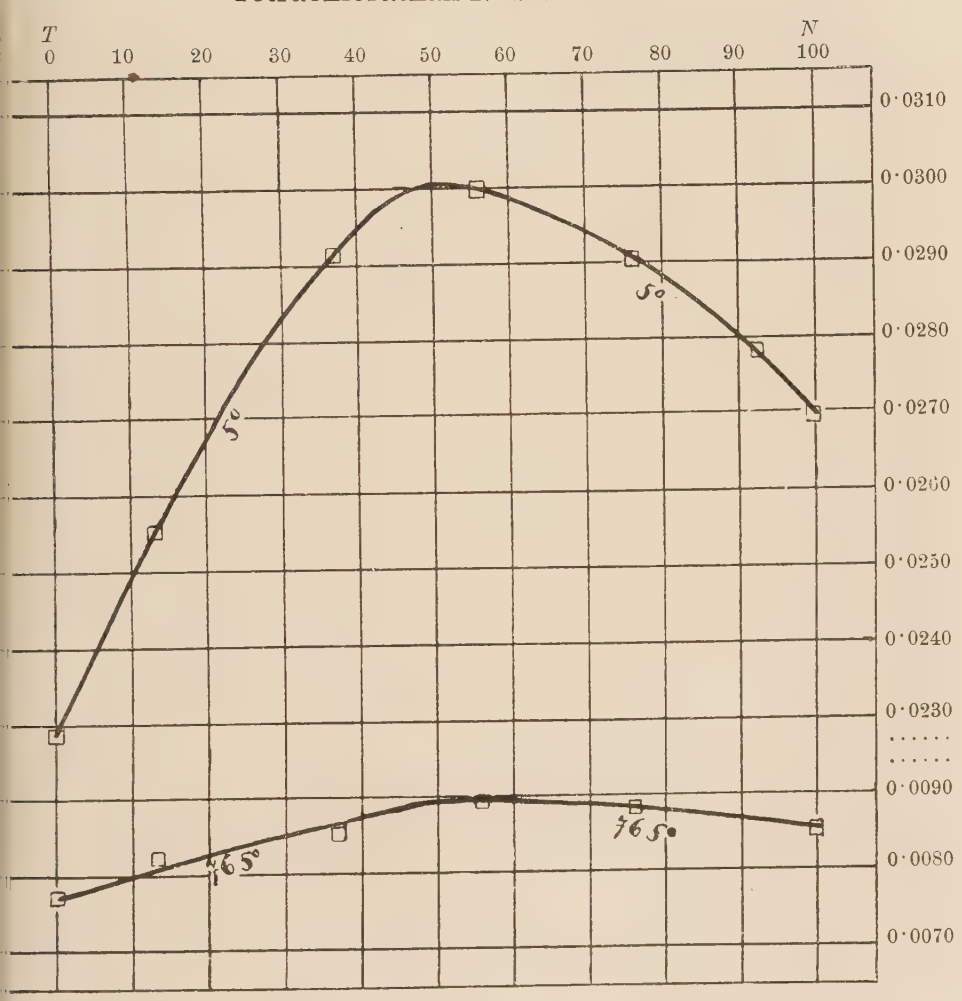

Tetrachloräthan-Nitrobenzol
T
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
N
100
0·0310
0·0300
0·0290
0·0280
0·0270
0·0260
0·0250
0·0240
0·0230
0·0090
0·0080
0·0070
50°
50°
76·5°
76·5°

Fig. 2.

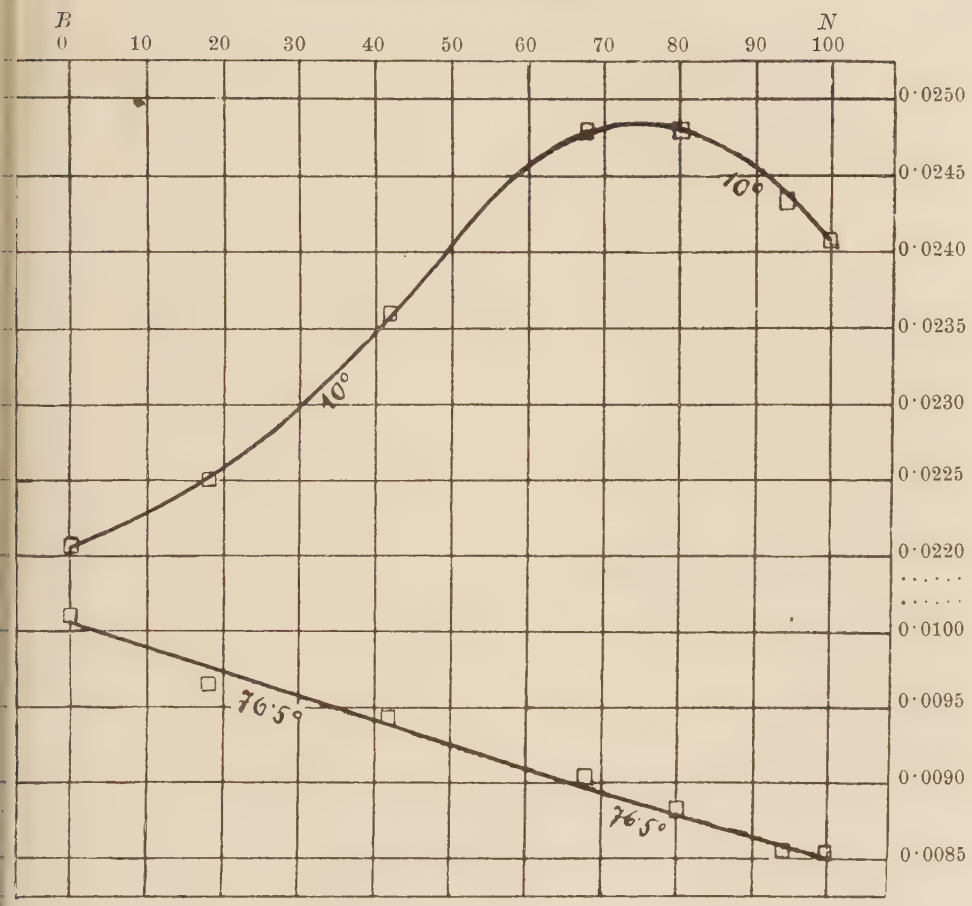

Bromoform-Nitrobenzol
B
N
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0·0250
0·0245
0·0240
0·0235
0·0230
0·0225
0·0220
0·0100
0·0095
0·0090
0·0085
10°
10°
76·5°
76·5°

Fig. 3.

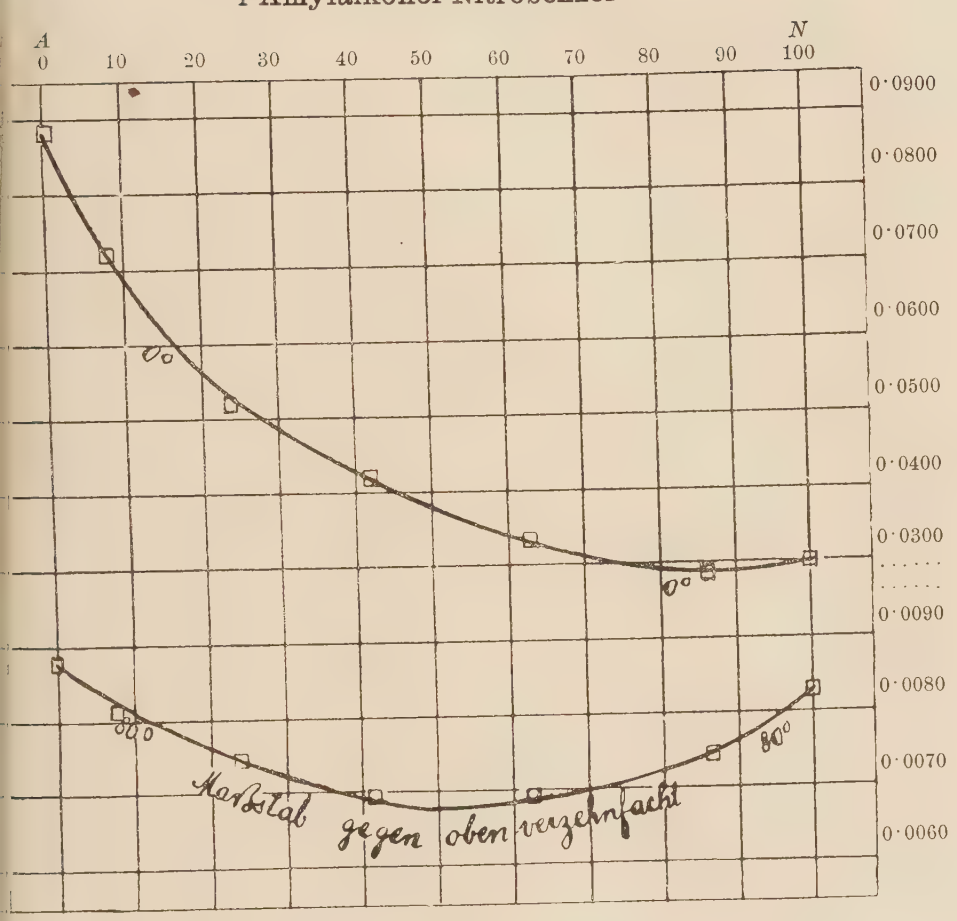

i-Amylalkohol-Nitrobenzol
A
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
N
100
0·0900
0·0800
0·0700
0·0600
0·0500
0·0400
0·0300
0·0090
0·0080
0·0070
0·0060
0°
80°
Maßstab gegen oben verzehnfacht

Fig. 4.

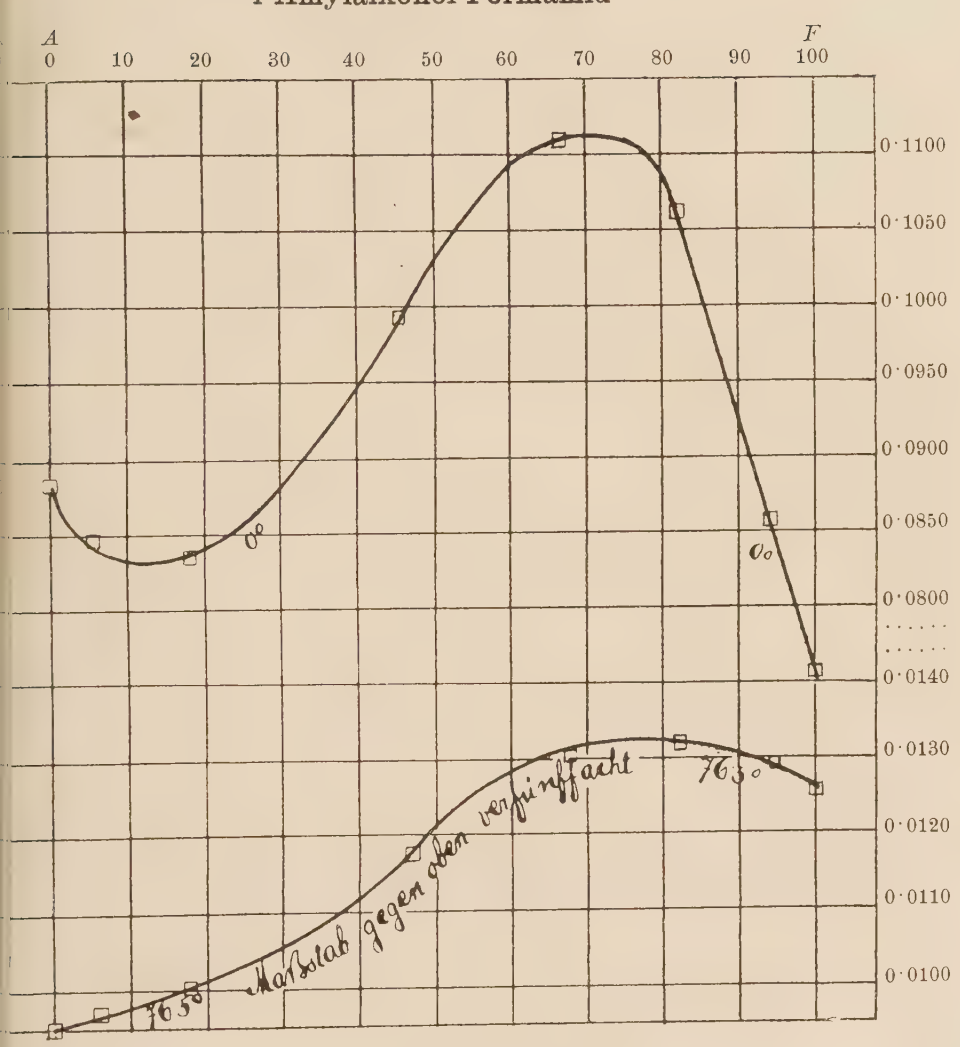

i-Amylalkohol-Formamid
A
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
F
100
0·1100
0·1050
0·1000
0·0950
0·0900
0·0850
0·0800
0·0140
0·0130
0·0120
0·0110
0·0100
0°
0°
765
Maßstab gegen oben vergrößert
765

Fig. 5.

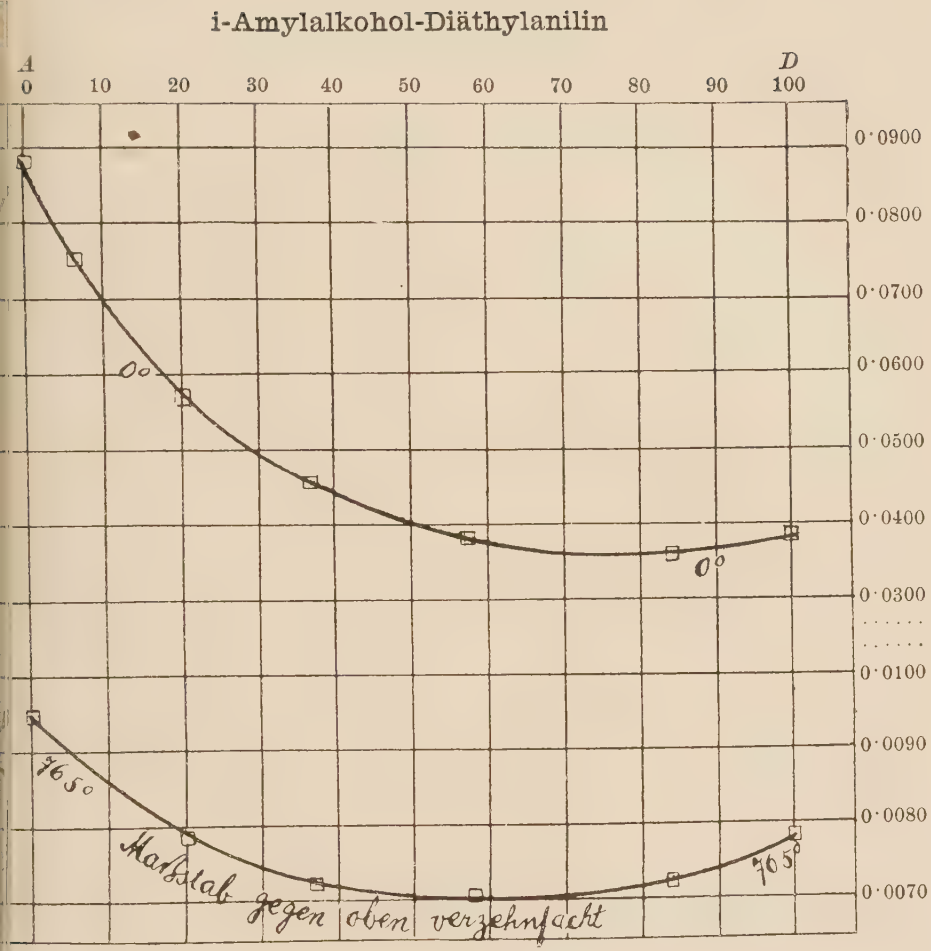

i-Amylalkohol-Diäthylanilin
A
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
D
100
0·0900
0·0800
0·0700
0·0600
0·0500
0·0400
0·0300
0·0100
0·0090
0·0080
0·0070
0°
0°
76·5°
76·5°
Maßstab gegen oben verzehnfacht

Fig. 6.

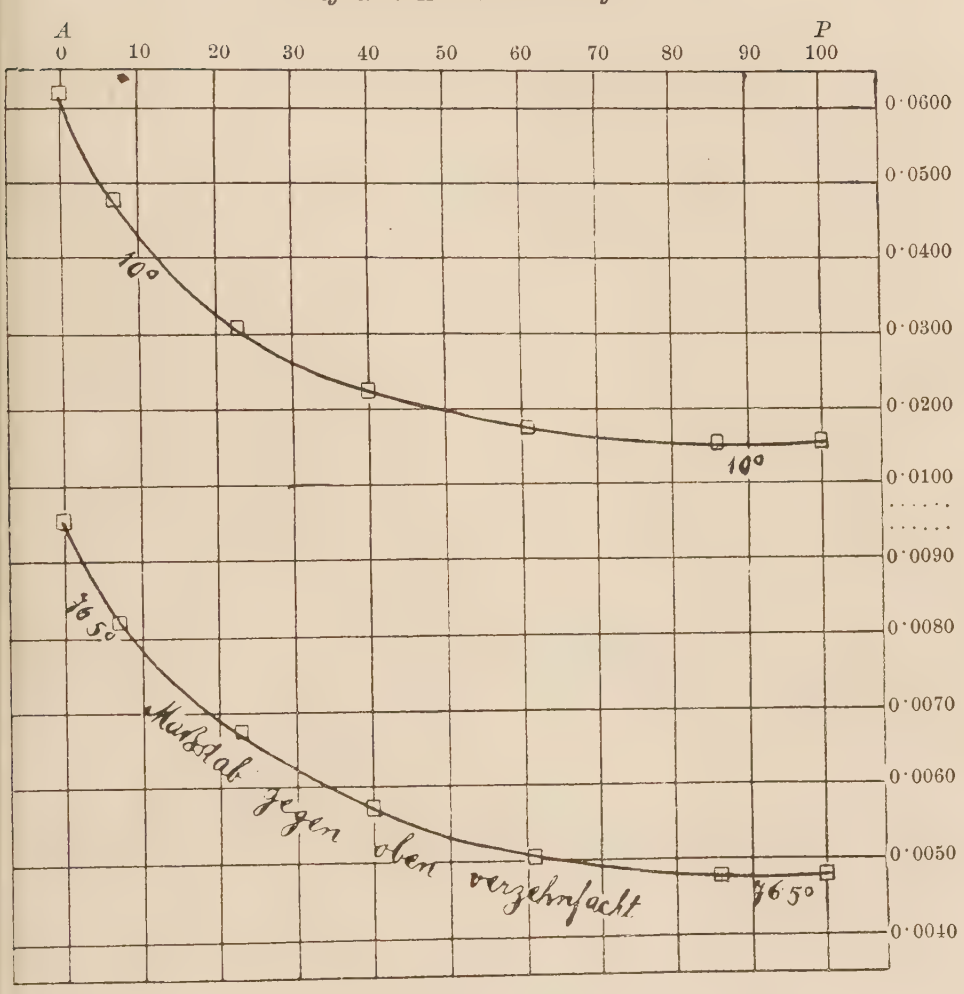

i-Amylalkohol-Paraldehyd
A
P
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0·0600
0·0500
0·0400
0·0300
0·0200
0·0100
0·0090
0·0080
0·0070
0·0060
0·0050
0·0040
10°
10°
16·5°
16·5°
Maßstab gegen oben verzehnfacht

Fig. 7.

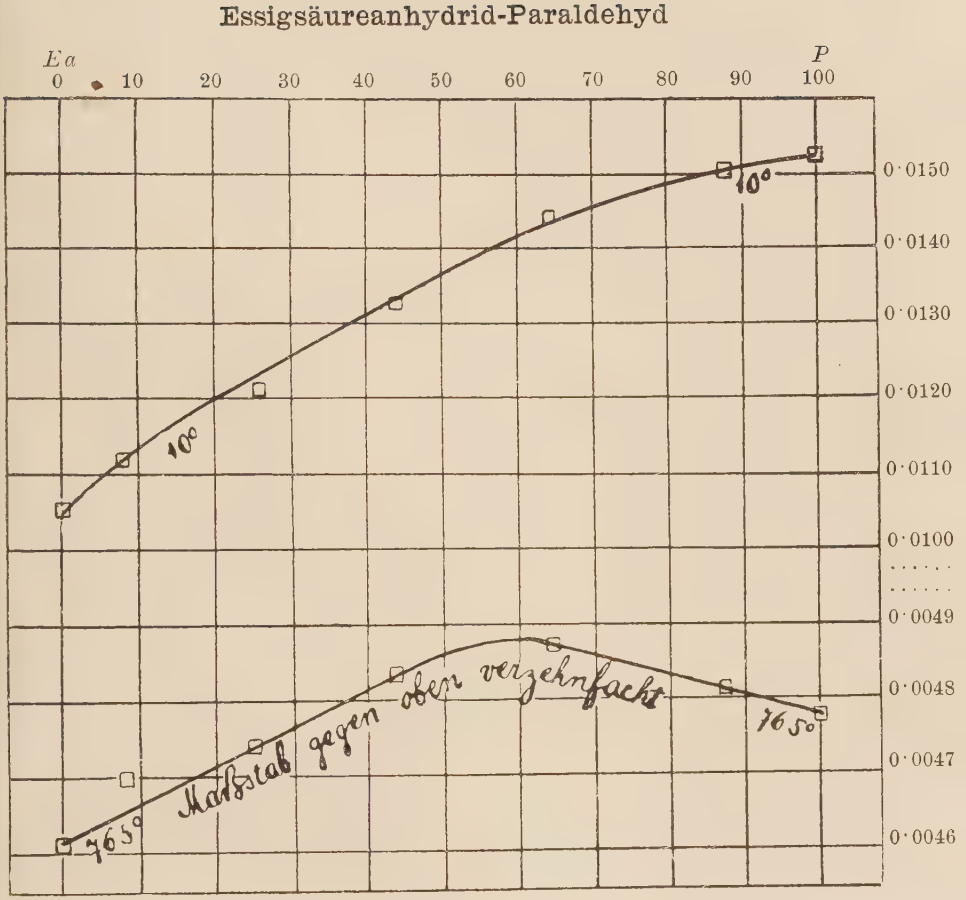

Essigsäureanhydrid-Paraldehyd
Ea
P
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0·0150
0·0140
0·0130
0·0120
0·0110
0·0100
0·0049
0·0048
0·0047
0·0046
10°
10°
76·5°
76·5°
Maßstab gegen oben verzehnfacht

Fig. 8.

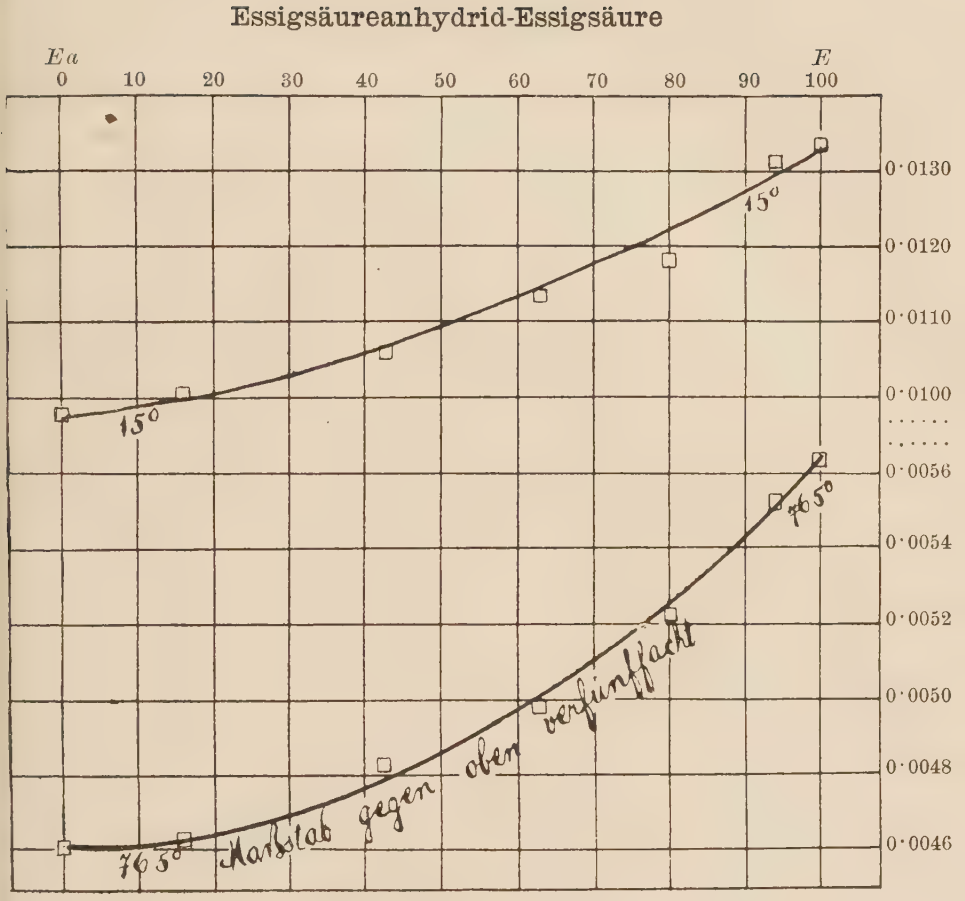

Essigsäureanhydrid-Essigsäure
Ea
E
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0·0130
0·0120
0·0110
0·0100
0·0056
0·0054
0·0052
0·0050
0·0048
0·0046
15°
15°
76·5°
76·5°
Maßstab gegen oben verfünffacht

Fig. 9.

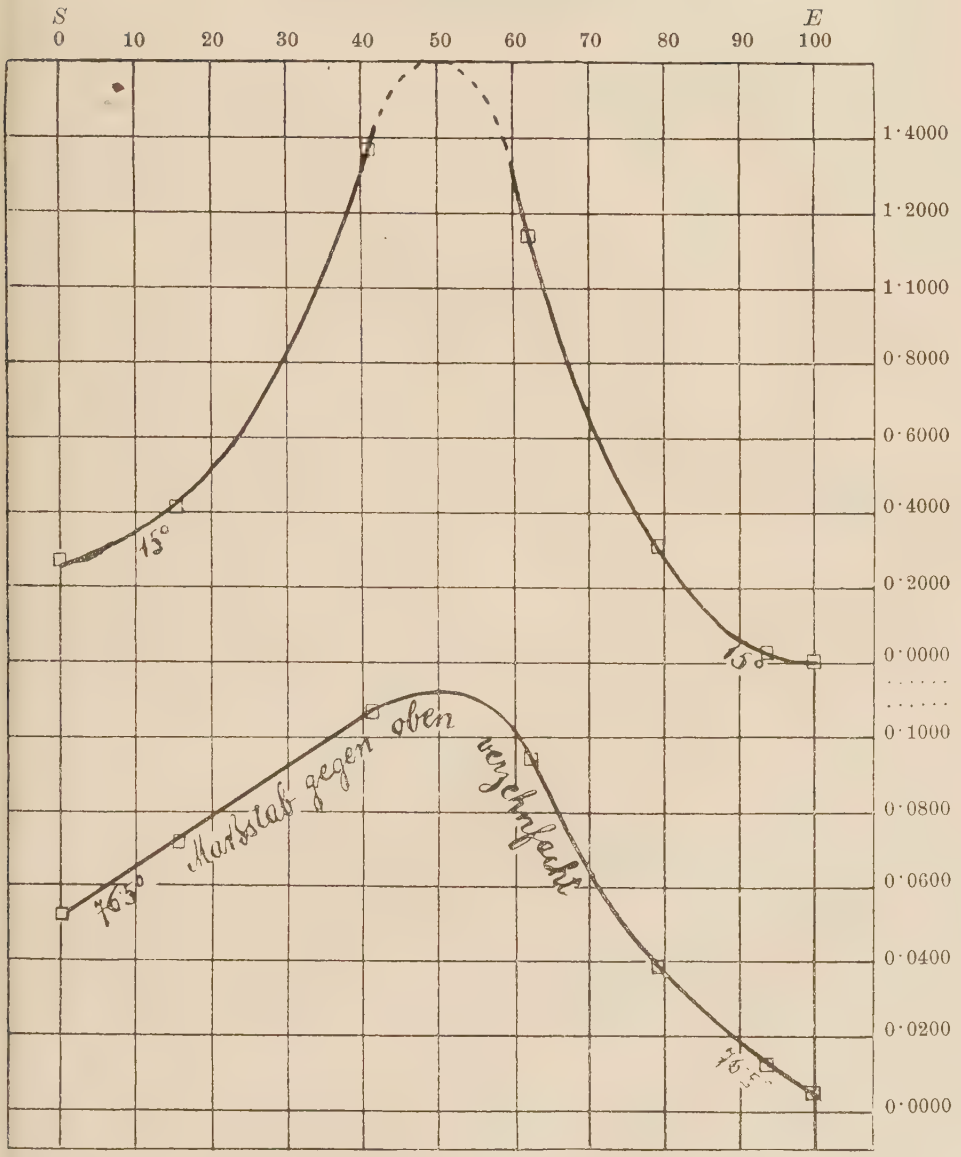
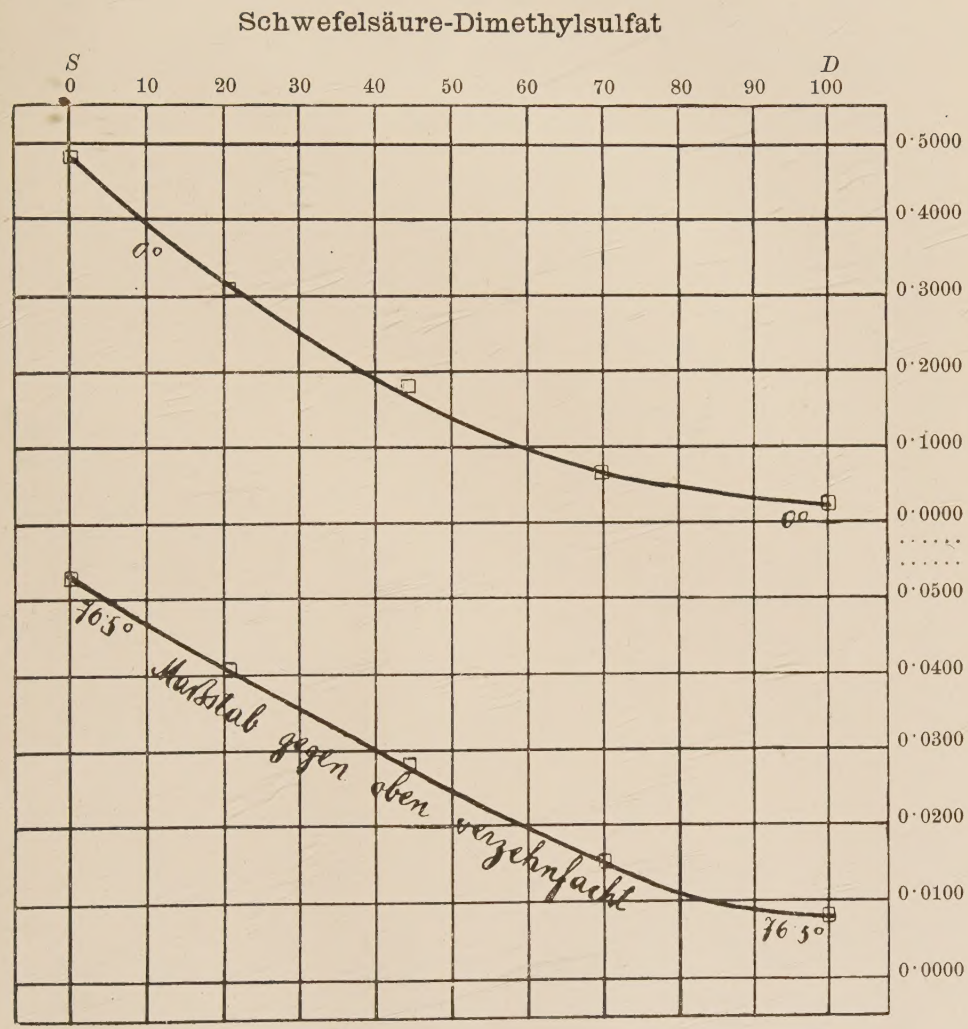

Schwefelsäure-Essigsäure
S
E
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
1·4000
1·2000
1·1000
0·8000
0·6000
0·4000
0·2000
0·0000
0·1000
0·0800
0·0600
0·0400
0·0200
0·0000
15°
15°
Maßstab gegen oben verschoben

Fig. 10.


Schwefelsäure-Dimethylsulfat
S
D
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0·5000
0·4000
0·3000
0·2000
0·1000
0·0000
0·0500
0·0400
0·0300
0·0200
0·0100
0·0000
0°
0°
76·5°
76·5°
Maßstab gegen oben verzehnfacht

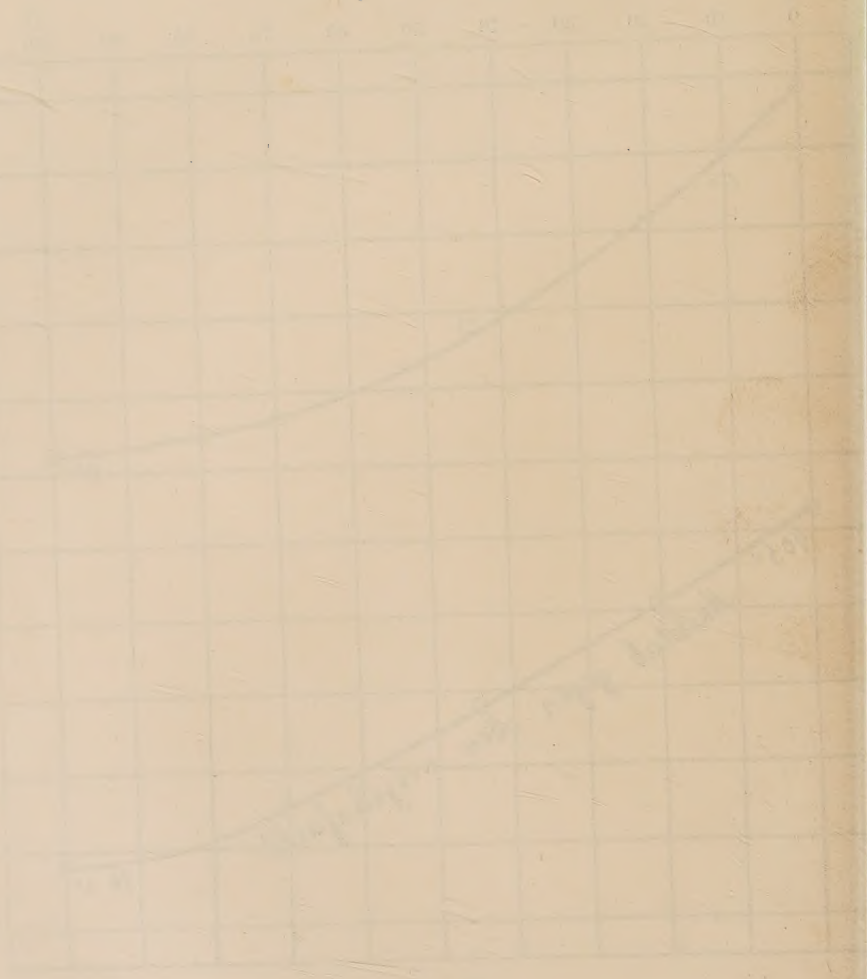



Fig. 11.